

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 9월 20일 (20.09.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/124940 A2

- (51) 국제특허분류:
C10G 3/00 (2006.01) C10L 1/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001749
- (22) 국제출원일: 2012년 3월 9일 (09.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0021689 2011년 3월 11일 (11.03.2011) KR
10-2012-0024181 2012년 3월 9일 (09.03.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO., LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 중로구 중로 26(서린동, SK 빌딩), 110-110 Seoul (KR). 에스케이에너지 주식회사 (SK ENERGY CO., LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 중로구 중로 26(서린동, SK 빌딩), 110-110 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 주영환 (CHU, Young Hwan) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 892 대덕

테크노밸리 7단지 아파트 705동 102호, 305-790 Daejeon (KR). 김경록 (KIM, Gyung Rok) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 303동 1502호, 305-761 Daejeon (KR). 유재욱 (RYU, Jae Wook) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 102동 1406호, 305-728 Daejeon (KR). 김도완 (KIM, Do Woan) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 한화꿈에그린 3차 1006동 1104호, 305-509 Daejeon (KR). 송중희 (SONG, Jong, Hee) [KR/KR]; 경기도 성남시 분당구 정자동 상록마을 우성아파트 303동 609호, 463-786 Gyeonggi-do (KR). 황윤맹 (HWANG, Yoon Mang) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 108동 1304호, 305-729 Daejeon (KR). 최선 (CHOI, Sun) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 용산동 아너스빌 109동 101호, 305-500 Daejeon (KR).

(74) 대리인: 청운특허법인 (LEE & PARK); 서울특별시 서초구 반포대로 112, 6층(서초동, 장생빌딩), 137-872 Seoul (KR).

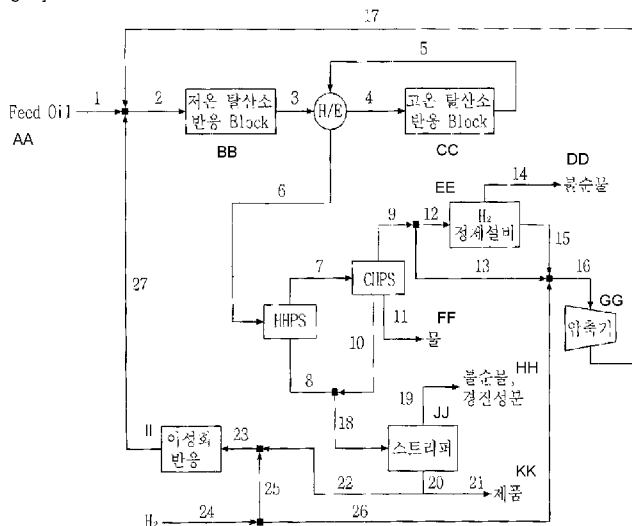
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR ECONOMICALLY PREPARING HYDROGENATED BIODIESEL WITH IMPROVED LOW TEMPERATURE FLOWABILITY

(54) 발명의 명칭: 저온 유동성을 개선한 경제적인 수첨 바이오디젤의 제조 방법

[Fig. 1]



AA ... Feed Oil
BB ... Low temperature hydrodeoxygenation block
CC ... High temperature hydrodeoxygenation block
DD ... Impurities
EE ... H₂ purification facility
FF ... Water
GG ... Compressor
HH ... Impurities, heavy components
II ... Isomerisation
JJ ... Stripper
KK ... Product

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing biodiesel by isomerizing a part of the resultant of hydrodeoxygenation and recycling the isomerized product, and then hydrodeoxygenating a fresh feed in a diluted state again when oxygen is removed in the form of water, CO, and CO₂ by adding hydrogen to a feed including triglyceride (TG).

(57) 요약서: 본 발명은 트리글리세리드(Triglyceride, TG)를 함유하는 공급원료에 수소를 첨가하여 물, CO, CO₂ 형태로 산소를 제거하는데 있어서, 탈산소 반응의 결과물 중 일부를 이성화 반응시킨 후 재순환하여 신규 공급원료(Fresh Feed)를 희석한 상태로 다시 수첨 탈산소화 반응을 수행하여 바이오디젤을 제조하는 방법에 관한 것이다.



CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 저온 유동성을 개선한 경제적인 수첨 바이오디젤의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 수첨 탈산소화 반응의 결과물 중에서 일부에 대해서 이성화 반응을 시킨 후 재순환(Recycle)하여 신규 공급원료(Fresh Feed)를 희석한 상태로 다단계 수첨 탈산소화 반응을 수행하여 저온 유동성이 개선된 파라핀(Paraffin) 기반의 바이오디젤을 트리글리세리드를 함유하는 공급원료로부터 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재 시장에서 거래되고 있는 대부분의 바이오디젤은 대부분 지방산 메틸 에스테르(Fatty Acid Methyl Ester, FAME)로서, 트리글리세리드(Triglyceride, TG) 형태로 존재하는 지방에 메탄올을 첨가하여 에스테르 교환반응(Trans-Esterification)을 통해 트리글리세리드를 지방산으로 분해함과 동시에 메탄올로 에스테르화 반응을 수행하여 제조한다. 하지만 지방산 메틸 에스테르는 산소 원자를 함유하고 있을 뿐만 아니라 에스테르이므로 원유 정제공정을 통해 생산되는 경유와는 분자구조가 다르고 따라서 물성 측면에서 완전히 경유를 대체하는 데에 한계가 있다. 즉, 분자 내에 함유된 산소는 재질 부식을 유발하고 에스테르 화합물은 특성 상 부반응을 야기하여 엔진 내 노즐 등을 막히게 할 수도 있다.
- [3] 근래 들어 전 세계적으로 트리글리세리드로부터 경유 범위의 탄화수소를 제조하는 기술이 지속적으로 개발되고 있으며 유럽을 중심으로 일부 상업화도 진행되고 있는 중이다. 트리글리세리드로부터 탄화수소를 제조하는 기술의 핵심은 지방 내에 존재하는 산소 원자를 제거하는 것이며, 가장 널리 알려진 기술이 탈황 기술과 유사하게 수소를 첨가하여 산소를 물이나 이산화탄소 혹은 일산화탄소 형태로 제거하는 것이다. 일반적인 수첨 탈황 기술과 다른 점은 황의 경우에는 H_2S 의 가스 형태로 변화하므로 플래싱(Flashing), 스트리핑(Stripping) 등을 통해 액상의 석유 제품과 분리시키지만, 수첨 바이오디젤 기술에서는 산소가 대부분 물의 형태로 변화하므로 액상의 탄화수소와 분리되기 위해서는 층 분리가 수반된 3-상 플래싱(3-Phase Flashing) 분리 기술이 필요하다. 그리고 일반적으로 트리글리세리드 또는 트리글리세리드를 주성분으로 포함하고 있는 바이오디젤 원료(팜유, 유채유, 대두유 등)는 황을 거의 함유하고 있지 않으므로 NiMo 또는 CoMo가 주 성분인 촉매의 활성을 유지해 주기 위해 인위적으로 황 화합물을 공급 원료와 함께 지속적으로 투입해 주어야 한다는 점이 기존 탈황 기술과 상이하다고 할 수 있다.
- [4] 한편 동식물유의 주 성분인 트리글리세리드를 구성하고 있는 지방산은 대부분

C10 ~ C18 범위의 포화 또는 불포화 카르복실산이며, 불포화 카르복실산의 경우 이중결합의 개수가 1개 ~ 3개로 모두 시스(*cis*-) 형태를 띄고 있다. 따라서 탄소개수의 범위로 보았을 때 이들을 탄화수소로 온전히 전환시킨다고 가정하면 경유 범위의 석유제품을 제조할 수 있다. 참고로 바이오디젤의 원료로 널리 사용되고 있는 팜유의 경우, 트리글리세리드를 구성하고 있는 지방산 중 가장 많은 비율을 차지하고 있는 것이 팔미트 산(Palmitic Acid, 탄소수 16개의 포화지방산)와 올레 산(Oleic Acid, 탄소수 18개, 이중결합이 1개인 불포화지방산)이다. 이 두 가지 지방산의 비율의 합은 대략 80% 이상으로 매우 높은 수준이다. 따라서 동식물유에는 불포화 지방산이 어느 정도 포함되어 있으므로 수첨 반응을 시키게 되면 불포화지방산 내 이중결합들도 함께 포화된다. 반면 FAME의 경우에는 단지 메탄올을 첨가하여 글리세롤에 연결되어 있는 에스테르 기를 분리해 내어 메틸 에스테르로 전환만 시켜주므로 지방산 내에 함유된 불안정한 올레핀들과 산소 원자가 계속 잔존하며 이로 인해 제조된 FAME 분자의 산화 안정성이 떨어질 수 있다는 점도 문제점 중 하나이다.

- [5] 일반적으로 트리글리세리드에 수소를 첨가하여 파라핀 형태의 탄화수소를 제조할 경우, 앞서 언급한 이중결합의 포화 반응과 탈산소 반응 이외에도 트리글리세리드의 지방산으로의 분해 반응도 동시에 진행된다. 반응 온도를 대략 280 ~ 330°C 범위로 지정하고 NiMo 또는 CoMo 촉매를 사용하여 반응을 수행하게 되면 강한 발열과 함께 상기 3가지 종류의 반응이 진행되며 이 과정에서 부반응이 발생하기도 한다. 대표적인 부반응으로는 지방산 내 이중결합으로 인해 야기되는 고분자 중합 반응, 동식물유 내 금속 성분과 지방산 간의 금속 복합체(Metal Complex) 형성, 지방산의 수소화 과정 중에 생성되는 알코올과 지방산 간의 에스테르 결합 반응 등을 들 수 있다.

- [6] 따라서, 종래의 기술에 따르면 상기와 같은 문제점이 있으며, 특히 수첨 반응에서의 강한 발열과 부반응을 억제하고 장비 및 촉매의 수명을 연장하기 위한 방법이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 목적은 트리글리세리드를 함유하는 공급원료로부터 수소 첨가를 통해 저온 성상이 개선된 파라핀 형태의 경유 범위 탄화수소를 제조하는데 있어서, 부반응 억제 및 반응열 분산을 통해 탄화수소의 수율을 증대시키고 장비 및 촉매 수명을 연장하기 위하여, 반응온도에 따른 단계적인 수첨 탈산소화 반응 수행 및/또는 최종 제품의 재순환 및/또는 이성화 반응의 추가의 방법을 수행함으로써 기존 방법에 비하여 투자비, 운전비 측면에서 높은 효율을 달성할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [8] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 일 구체예에 따른 저온

성상이 개선된 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법은 (a) 트리글리세리드를 함유하는 공급원료를 수첨 탈산소화 (hydrodeoxygenation) 하는 단계, (b) 상기 (a) 단계의 결과물을 기상 성분과 액상 성분으로 분리하는 단계, (c) 상기 액상 성분으로부터 불순물과 경질(light) 성분을 제거하는 단계, 및 (d) 상기 (c) 단계의 결과물 중 일부는 이성화 반응시킨 후 상기 (a) 단계의 공급원료와 혼합되도록 재순환시키고, 나머지는 최종 제품으로 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[9] 본 발명의 또 다른 구체예에 따른 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법은 (a) 트리글리세리드를 함유하는 공급원료를 수첨 탈산소화 (hydrodeoxygenation) 하는 단계, (b) 상기 (a) 단계의 결과물을 기상 성분과 액상 성분으로 분리하는 단계, (c) 상기 액상 성분으로부터 불순물과 경질(light) 성분을 제거하는 단계, 및 (d) 상기 (c) 단계의 결과물 중 67~80%는 이성화 반응시킨 후 상기 (a) 단계의 공급원료와 혼합되도록 재순환시키고, 나머지 20~33%는 최종 제품으로 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[10] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 이성화 반응 이후에 발생할 수 있는 이중결합을 포화시키기 위해, 상기 이성화 반응 이후에 수첨 마무리 반응(Hydrofinishing)을 더 포함할 수 있다.

[11] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 (b) 단계로부터 얻은 기상 성분 중 일부 또는 전부는 압력 순환 흡착 (Pressure Swing Adsorption, PSA), 흡수탑(Absorber) 또는 스크러버 (Scrubber)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 수소 정제 설비를 이용하여 불순물을 제거하고, 수소를 보충하여 불순물이 제거된 기상 성분 내 수소의 몰 농도가 80%이상이 되도록 조정하여 (a) 단계의 공급원료와 혼합되도록 재순환시킬 수 있다.

[12] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 (d) 단계에서 이성화 반응후의 기액 혼합물을 별도의 승압 장치 및/또는 기액분리기 없이 (a) 단계의 공급원료와 혼합되도록 하여 전력을 절감하고 투자비를 절감할 수 있다.

[13] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 (b)단계에서 분리되는 고온/고압 기액 분리 장치(Hot High Pressure Separator) 및 저온/고압 기액 분리 장치(Cold High Pressure Separator)로 수행될 수 있다.

[14] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 수첨 탈산소화는 온도 범위를 다르게 조절하여 하나 이상의 반응기에서 다단계로 나누어 수행될 수 있다. 상기 수첨 탈산소화는 2 내지 6개의 반응기에서 온도 범위를 달리하여 수행할 수 있다. 예를 들면, 서로 다른 반응기로 저온 수첨 탈산소화 반응 단계에서는 이중결합의 포화 반응이 수행되고, 고온 수첨 탈산소화 반응 단계에서는 트리글리세리드 분해 반응 및 탈산소 반응이 수행될 수 있다. 또한, 상기 각 반응 단계는 다시 내부적으로 여러 개의 반응기를 사용할 수 있다.

[15] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 수첨 탈산소화로부터 발생한 열을 추가적으로 열 회수할 수 있다. 예를 들면, 상기 고온 수첨 탈산소화 반응 단계 이후 발열로 인해 온도가 높은 반응 생성물이 우선 상기 고온 수첨 탈산소화 반응의 피드와

열 교환되어 반응 개시를 위한 온도 상승에 사용되고, 다시 남은 잉여의 열 에너지는 공정 내 기타 승온이 필요한 부분과 열 교환되어 에너지 회수를 극대화할 수 있다. 또한, 상기 다단계 반응 이후 발열로 인해 온도가 높은 반응 생성물을 피드 또는 이전 단계 수첨 탈산소화 반응의 피드와 열 교환시켜 에너지를 회수할 수 있다.

- [16] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 이중결합의 포화를 위한 저온 수첨 탈산소화 반응의 온도 범위는 $120^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ 일 수 있고, 상기 트리글리세리드 분해 및 탈산소 반응을 위한 고온 수첨 반응의 온도 범위는 $270^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 또한, 상기 이중결합의 포화를 위한 저온 수첨 반응의 온도 범위는 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 일 수 있고, 상기 트리글리세리드 분해 및 탈산소 반응을 위한 고온 수첨 반응의 온도 범위는 $280^{\circ}\text{C} \sim 330^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 수첨 탈산소화 반응의 압력 범위는 $25\text{kgf/cm}^2 \sim 60\text{kgf/cm}^2$ 일 수 있고, 예를 들면, $25\text{kgf/cm}^2 \sim 35\text{kgf/cm}^2$ 일 수 있다. 상기 수첨 탈산소화 반응의 LHSV (Liquid Hourly Space Velocity)는 재순환되는 물량을 제외한 신규 공급 원료(Fresh Feed) 기준으로 $0.5\text{ hr}^{-1} \sim 2\text{ hr}^{-1}$ 일 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 수첨 탈산소화 반응의 반응물 대비 수소 투입 비율은 $500\text{Nm}^3/\text{m}^3 \sim 1,200\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 일 수 있으며, 상기 수첨 탈산소화 반응의 반응물 대비 수소 투입 비율은 $800\text{Nm}^3/\text{m}^3 \sim 1,000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 일 수 있다. 수첨 탈산소화 반응 촉매는 당업계에 공지된 촉매를 모두 이용할 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 이성화 반응의 온도 범위는 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 일 수 있으며, 상기 이성화 반응의 압력범위는 $25\text{kgf/cm}^2 \sim 60\text{kgf/cm}^2$ 일 수 있고, 예를 들면, $25\text{kgf/cm}^2 \sim 35\text{kgf/cm}^2$ 일 수 있다. 상기 이성화 반응의 LHSV는 재순환되는 물량을 제외한 신규 공급원료(Fresh Feed) 기준으로 $0.5\text{ hr}^{-1} \sim 2\text{ hr}^{-1}$ 일 수 있으며, 상기 이성화 반응의 반응물 대비 수소 투입 비율은 $200\text{Nm}^3/\text{m}^3 \sim 800\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 일 수 있다. 이성화 반응 촉매는 당업계에 공지된 촉매를 모두 이용할 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 수첨 마무리 반응의 온도 범위는 $180^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 일 수 있으며, 상기 수첨 마무리 반응의 압력범위는 $25\text{kgf/cm}^2 \sim 60\text{kgf/cm}^2$ 일 수 있고, 예를 들면, $25\text{kgf/cm}^2 \sim 35\text{kgf/cm}^2$ 일 수 있다. 상기 수첨 마무리 반응의 LHSV는 재순환되는 물량을 제외한 신규 공급원료(Fresh Feed) 기준으로 $0.5\text{ hr}^{-1} \sim 2\text{ hr}^{-1}$ 일 수 있다.

발명의 효과

- [21] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 온도에 따라 주 반응을 다단계로 나누어 저온에서는 이중결합의 포화반응, 고온에서는 트리글리세리드 분해 반응 및 탈산소 반응이 수행되도록 하여 이중결합의 및 자유 지방산으로 인한 부반응을 억제하고 반응열을 분산할 수 있다.
- [22] 또한, 수첨 탈산소화 반응이 끝난 제품의 일부를 재순환시켜 이성화 반응을 수행한 후 신규 공급원료(Fresh Feed)를 희석시킴으로써 부반응이 발생할

가능성을 낮추고 반응열을 희석제로서 이성화 반응이 끝난 제품에 흡수시켜 반응물의 지나친 온도 상승을 방지하면서도 저온 성상이 개선된 파라핀 형태의 바이오디젤을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명의 일 구체예의 개략적인 흐름을 나타내는 개략도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [25] 본 발명은 트리글리세리드 및 기타 글리세리드 (디글리세리드(Diglyceride), 모노글리세리드(Monoglyceride)), 지방산을 주 성분으로 하는 공급원료로 저온 성상이 우수한 파라핀 형태의 바이오디젤을 제조할 수 있다.
- [26] 본 발명에 따르면 기존 방법 대비 투자비 등을 절감하는 경제적인 방법으로 부반응 발생을 억제하고 발열을 분산시키고 또한 제품의 저온 유동성을 향상시킬 수 있다.
- [27] 상기 공급원료는 예를 들면, 대두유, 유채유, 옥수수유, 평지유, 해바라기유, 피마자유, 팜유, 아마인유, 양귀비유, 호두유, 땅콩유, 면실유, 미강유, 동백유, 올리브유 등의 식물유, 우지, 돈지, 양지, 어유, 경유 등의 동물유, 및 폐 식용유 등일 수 있다.
- [28] 도 1을 참고하여 본 발명의 일 구체예에 따른 방법을 설명하면, 트리글리세리드를 함유한 공급 오일(Feed Oil)과 촉매 활성화를 위한 황 공급원(Sulfur Source)을 신규 공급원료(Fresh Feed)로서 라인 1을 따라 동시에 투입하고, 이성화 반응이 끝난 제품을 라인 27을 따라 재순환시켜 희석제로서 상기 신규 공급원료(Fresh Feed)와 혼합하고, 다단계로 수행되는 수침 탈산소화 반응의 수소 공급원(Source)으로 라인 27을 따라 이성화 반응(iso-dewaxing, IDW)후 결과물 내에 존재하는 잉여의 수소 가스와, 탈산소 반응 후 고온/고압 기액분리기(Hot High Pressure Separator, HHPS) 및 저온/고압 기액분리기(Cold High Pressure Separator, CHPS)를 통해 회수된 가스를 압축기를 통해 재압축하여 라인 17을 따라 재순환시킨 것을 사용한다.
- [29] 또한, 탈산소 반응의 반응열이 매우 높은 수준이므로 열 교환을 통해 이를 반응 전 피드 또는 그 이전 단계의 저온 탈산소 반응 피드를 가열하기 위해 사용함으로써 에너지를 상당 부분 회수할 수 있다. 상기 탈산소 반응 후 열 교환이 끝난 기액 혼합물 상태의 제품은 라인 6을 따라 고온/고압 기액분리기를 거치고, 라인 7을 따라 다시 저온/고압 기액분리기를 거친 후 라인 9를 따라 기상 성분(Gas)과 라인 10 및 11을 따라 액상성분(Liquid)으로 분리되는데, 라인 9를 따라 분리된 기상 성분(Gas)에는 잉여 수소 뿐만 아니라 일산화탄소, 이산화탄소, 프로판, 황화수소 등이 다량 함유되어 있으며 기타 메탄, 에탄 등 경질(Light) 성분들도 함유되어 있으므로 기상 성분 내 수소 농도를 일정 수준 이상으로 유지하기 위해 일부 또는 전체를 라인 12를 따라 수소 정제 설비에

투입하여 라인 15를 통하여 고순도의 수소만 선택적으로 재활용할 수 있으며 불순물을 제거한 후 부족한 수소 양은 라인 26을 통해 외부에서 보충해 줄 수 있다.

- [30] 한편, 반응 부산물로 발생한 물은 저온/고압 기액분리기에서 3상 분리를 통해 라인 11을 따라 오일(Oil) 성분 및 기상 성분과 별도로 분리되어 버려진다. 고온/고압 기액분리기를 통하여 라인 8을 따라 분리된 오일 성분 및 저온/고압 기액분리기를 통해 라인 10을 따라 분리된 오일 성분은 라인 18을 따라 함께 모아진 후 스트리퍼(Stripper)를 거쳐 67 ~ 80% 가량은 라인 22를 따라 신규 공급원료(Fresh Feed) 쪽으로 재순환되고 나머지는 라인 21을 따라 최종 제품(Hydrotreated Bio-Diesel, HBD)으로 생산되는데, 여기서, 생산된 HBD는 탄소수 15개 ~ 18개 범위의 파라핀 성분이 주를 이루며, 비점 범위로 봤을 때 경유 유분에 해당된다. 이때 스트리퍼는 액상 오일 성분에 녹아있는 물과 황화수소 등의 불순물과 경유보다 비점이 낮은 경질 성분을 제거하여 제품의 순도를 높이는 역할을 수행하며, 스트리핑을 위해 리보일러(Reboiler) 또는 스팀을 사용할 수 있다. 또한, 공급원료 쪽으로 재순환되는 오일 성분은 라인 22를 따라 필요 시 열 교환 또는 히터를 통해 추가 승온 후 이성화 반응을 거치게 되고 잉여 기상 성분과 오일 성분이 분리되지 않은 채로 라인 27을 따라 공급원료 쪽으로 재순환된다. 이때 경우에 따라 이성화 반응 이후에 수첨 마무리 반응을 추가로 수행할 수도 있는데, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 이성화 반응 및 수첨 마무리 반응 이후 별도의 기액 분리 과정과 승압 과정이 없으므로 운전비를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 공정이 단순화 되어 투자비를 절감할 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 구체예에 따르면 상기 수첨 탈산소화 반응을 온도에 따라 다단계로 분리하여 저온에서 이중결합의 포화 반응을 우선 수행하고 고온에서 트리글리세리드의 지방산으로의 분해반응 및 탈산소반응이 수행되도록 반응 순서를 조절함으로써 부반응을 효과적으로 억제하고 반응열을 반응기 별로 분산시킬 수 있다.
- [32] 또한, 상기 탈산소 반응 이후 잉여 수소와 기타 기상 성분을 분리하기 위한 고온/고압 기액분리기, 저온/고압 기액분리기 후 모아진 액상 성분으로부터 불순물과 경질 성분을 스트리퍼를 통해 제거한 이후에 공급원료 쪽으로 일부 예를 들면, 67 ~ 80% 정도 재순환시켜 이성화 반응을 거치도록 함으로써 제품의 저온 유동성을 향상시키도록 하였다.
- [33] 상기 재순환 비율이 80%를 넘을 경우에는 이성화 반응기의 크기가 감소되는 효과가 미비하고 전체적으로 설비 크기가 증가하여 투자비 측면에서 불리하고, 재순환 비율이 67%보다 낮을 경우에는 최종 제품 내 이성화 처리된 제품의 비율이 낮아져 저온 유동성 개선 효과가 미비해질 뿐만 아니라 희석 효과가 떨어져 부반응 저감, 발열 분산, 부식 방지 등의 목적을 달성할 수 없게 된다. 이성화 반응 촉매는 황 화합물에 약하므로 투입되는 공급원료 내 황 함량을

낮추기 위해 순수한(Fresh) 수소를 라인 24를 따라 투입한 후 라인 25 및 26을 통하여 정해진 수소 대 액상 공급원료 물질의 비율에 따라 이성화 반응기에 투입되도록 할 수 있다.

- [34] 또한, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 고온/고압 기액분리기와 저온/고압 기액분리기만을 사용함으로써 계 내 압력을 고압으로 유지할 수 있어 압축기 및 펌프를 이용한 큰 폭의 승압이 불필요하고 또한, 고온/저압 기액분리기와 저온/저압 기액분리기가 없어 투자비를 절감할 수 있다.
- [35] 재순환 라인 27에서 이성화 반응을 수행한 이후 잉여 수소는 액상의 제품과 별도로 분리되지 않고 함께 신규 공급원료(Fresh Feed)와 다시 혼합되며 또한 라인 17을 따라 탈산소 반응 이후 분리된 기상성분과 합쳐져서 저온 탈산소 반응 및 고온 탈산소 반응에 재사용된다. 이때 이성화 반응 이후의 잉여 수소는 별도의 승압 과정이 필요가 없는데, 이는 이성화 반응 이후에도 계 내의 압력이 고압에서 유지되기 때문이다. 또한 잉여 수소뿐만 아니라 이성화된 제품도 희석제로 탈산소 반응에 사용되므로 별도의 기액분리 과정도 필요가 없으며 이를 통해 결과적으로 운전비와 투자비를 절감하고 공정을 단순하게 구성할 수 있다.
- [36] 상기 수첨 탈산소화 반응에서 요구되는 수소 대 오일 비율은 이성화 반응에서 요구하는 것보다 높기 때문에 이성화 반응 후의 잉여 수소를 재활용 해도 추가적으로 수소가 더 공급되어야 한다. 따라서 상기 수첨 탈산소화 반응 이후 기액 분리된 가스 중 CO, CO₂ 등과 같은 불순물을 PSA 등과 같은 가스 분리 장치 또는 흡수탑 또는 스크러버와 같은 설비를 통해 라인 14를 따라 계 외로 버리고 라인 26을 따라 순수한 수소를 보충하여 수소 농도를 맞춘 후 신규 공급원료(Fresh Feed) 쪽으로 재순환함으로써 가능하다. 이러한 공정 구조를 적용함으로써 탈산소 반응 이후의 잉여 수소와 이성화 반응 이후의 잉여 수소를 다시 탈산소 반응에 충분히 재활용 할 수 있고 탈산소 반응에 사용되는 수소 가스 내 불순물의 함량도 원하는 수준만큼 조절할 수 있게 된다.
- [37] 한편, 일반적으로 글리세리드(Glyceride)는 에스테르 형태로 산소 원자를 함유하고 있으며 수소를 투입하게 되면 글리세리드에서 지방산이 분리된 후 내부에 존재하는 산소 원자가 물이나 CO, CO₂ 형태로 제거되면서 탄화수소로 전환되는데, 이러한 탈산소 반응은 매우 큰 반응열을 방출하므로 반응열을 분산시킬 수 있는 운전 방법이나 장치가 필요하다. 글리세리드에 붙어 있는 지방산은 종류에 따라 이중결합을 1~3개 정도 포함하고 있으며 수첨 반응 과정에서 함께 포화되면서 역시 많은 열을 방출한다.
- [38] 그러나, 반응 온도가 높을 경우에는 글리세리드 분리, 이중결합의 포화, 탈산소 반응이 거의 동시에 진행되면서 분리된 불포화 지방산들이 탈산소 반응 이전에 이중결합으로 인해 고분자 물질이 생성되거나, 지방산이 수소화되면서 발생하는 알코올이 지방산과 에스테르 결합 반응을 일으켜 또한 고분자 물질이 생성됨으로써 촉매를 비활성화시키고 반응기 촉매층을 막히게 할 수도 있다.

뿐만 아니라 분리된 지방산들이 탈산소 반응을 통해 탄화수소로 완전히 전환되지 않을 경우 미반응 지방산들에 의해 장비가 부식될 수도 있는 문제점이 있다.

- [39] 따라서 본 발명의 일 구체예에 따르면, 제품으로 전환된 탄화수소 중 일부를 재순환시키거나 또는 별도의 불활성 물질(탄화수소와 같이 산소가 없는 물질 등)을 사용하여 공급원료를 희석시킴으로써 반응열 분산, 부식 완화, 부반응 저감 등의 효과를 동시에 기대할 수 있고, 뿐만 아니라 탈산소 반응을 다단계로 나누어 수행함으로써 상기 효과를 기대할 수도 있다. 본 발명의 일 방법을 통해 불포화 자유 지방산으로 인해 야기되는 고분자 생성 반응, 자유 지방산과 알코올에 의한 에스테르 결합 반응 등을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 반응열을 단계적으로 방출하여 반응물의 지나친 온도 상승을 막을 수 있고 반응기를 수 개 예를 들면, 2기 ~ 6기로 운용하여 체류시간을 증대시키고 탈산소 반응의 전환율을 상승시켜 미반응 자유 지방산의 양을 줄임으로써 설비 부식 가능성을 낮출 수 있는 효과도 동시에 기대할 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 구체예에 따르면 상기 수첨 탈산소화 반응에서 저온 탈산소 반응의 온도 범위는 예를 들면, $120^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$, $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$, $180^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 또한, 고온 탈산소 반응의 온도 범위는 예를 들면 $270^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$, $280^{\circ}\text{C} \sim 330^{\circ}\text{C}$, $300^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 저온 탈산소 반응의 온도가 상기 범위보다 높으면 이중결합의 포화반응에 더해 트리글리세리드가 분해되어 자유지방산 함량을 증가시킬 수 있으며, 상기 범위보다 낮으면 반응속도가 떨어져 저온 탈산소 반응 자체가 큰 의미가 없어진다. 고온 탈산소 반응의 온도는 상기 범위보다 높으면 촉매가 열화되거나 지방산 분자들이 분해(Cracking)될 수 있으며, 상기 범위보다 낮으면 반응속도가 떨어지고 탈산소 반응의 전환율이 감소한다.
- [41] 또한, 상기 수첨 탈산소화 반응의 저온 및 고온 반응의 압력 범위는 모두 $25\text{kgf/cm}^2 \sim 60\text{kgf/cm}^2$ 일 수 있는데, 운전 압력이 상기 압력 범위보다 높으면 설비의 두께가 지나치게 증가하여 경제성이 떨어지고, 상기 압력 범위보다 낮으면 수소의 분압이 낮아져 화학 양론적으로 수소가 충분히 반응물과 접촉할 수 없어 반응 전환율이 감소한다. 본 발명에 따르면, 수첨 탈산소화 반응의 압력이 $25\text{kgf/cm}^2 \sim 60\text{kgf/cm}^2$ 범위로 기존 기술 대비 상대적으로 낮은 편이어서 반응기 두께를 줄일 수 있고 따라서 투자비를 줄일 수 있어 경제적이다.
- [42] 상기 수첨 탈산소화 반응의 LHSV (Liquid Hourly Space Velocity)는 재순환되는 물량을 제외한 신규 공급원료(Fresh Feed) 기준으로 $0.5\text{ hr}^{-1} \sim 2\text{ hr}^{-1}$ 수준인데, 이보다 적을 경우에는 경제성이 낮고 이보다 클 경우에는 반응 전환율이 크게 감소한다.
- [43] 상기 수첨 탈산소화 반응의 반응물 대비 수소 투입 비율은 $500\text{Nm}^3/\text{m}^3 \sim 1,200\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 이고, 바람직하게는 $800\text{Nm}^3/\text{m}^3 \sim 1,000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 인데, 이보다 클 경우에는 과도한 수소 사용으로 인해 경제성이 낮아지며, 이보다 작을 경우에는 반응기 내

수소 분압이 낮아져 반응 전환율이 감소한다.

- [44] 본 발명의 방법을 통해 수첨 탈산소화 반응의 반응열을 상당 부분 분산시킬 수 있으나 그럼에도 불구하고 고온 탈산소 반응이 끝난 후 반응 생성물의 온도는 20°C ~ 60°C 수준까지 상승한다. 따라서 본 발명에 따르면 고온 탈산소 반응 이후 생성물을 고온 탈산소 반응의 피드와 열교환하고, 추가적으로 저온 탈산소 반응의 피드와 열 교환하거나 공정 내 승온이 필요한 부분과 열 교환하여 온도 상승에 필요한 에너지를 최대한 절감할 수 있도록 할 수 있다.
- [45] 한편, 상기 수첨 탈산소화 반응 이후 생성되는 제품은 대부분 노르말 파라핀(n-paraffin)으로 저온에서 유동성이 떨어지는데, 담점(Cloud Point)의 경우 20°C 내외로 동절기에는 연료로 사용하기 어려운 수준이므로 탈산소 반응 생성물에 대해 이성화 반응을 추가적으로 수행하게 되는데, 이를 통해 노르말 파라핀 성분들이 대부분 브랜치 파라핀(branched-paraffin) 형태로 전환되어 담점(Cloud Point)과 유동점(Pour Point)을 -20°C 이하 수준으로 크게 감소시킬 수 있다. 또한 경우에 따라 잔존하는 이중결합을 제거하기 위해 수첨 마무리 반응을 이성화 반응 이후에 추가로 수행할 수 있다.
- [46] 상기 이성화 반응의 온도 범위는 250°C ~ 350°C, 바람직하게는 280°C ~ 320°C일 수 있다. 반응 온도가 상기 범위보다 낮으면 반응속도가 떨어지고 반응 전환율이 감소하여 이성화 효과가 감퇴되며, 상기 범위보다 높으면 촉매가 열화되거나 탄화수소 분자들의 과도한 분해(Cracking)가 발생하여 제품 수율이 오히려 감소할 수 있다.
- [47] 경우에 따라 이성화 반응 이후에 추가될 수 있는 수첨 마무리 반응의 온도 범위는 180°C ~ 250°C, 바람직하게는 200°C ~ 230°C일 수 있다. 반응온도가 상기 범위보다 낮으면 반응속도가 떨어지고 반응 전환율이 감소하여 이성화 반응 부산물에 대한 처리 효과가 감퇴되며, 상기 범위보다 높으면 반응성능 측면에서 개선 효과가 낮아 경제적으로 불리하다.
- [48] 상기 이성화 반응 및 수첨 마무리 반응의 압력 범위는 모두 25kgf/cm² ~ 60kgf/cm² 범위일 수 있으며, 상기 범위보다 높을 경우 설비의 두께가 증가하여 경제성이 떨어지고, 상기 범위보다 낮으면 수소 분압이 낮아져 수소가 화학양론적으로 충분히 반응물과 접촉할 수 없어 반응 전환율이 감소한다.
- [49] 상기 이성화 반응 및 수첨 마무리 반응의 LHSV는 재순환되는 물량을 제외한 신규 공급원료(Fresh Feed) 기준으로 0.5 hr⁻¹ ~ 2 hr⁻¹ 수준일 수 있는데, 이보다 클 경우에는 반응 전환율이 크게 감소하고, 이보다 작을 경우에는 공급원료 유량이 너무 작아져 경제성이 낮다는 문제점이 있다.
- [50] 상기 이성화 반응의 반응물 대비 수소 비율은 200Nm³/m³ ~ 800Nm³/m³일 수 있고 바람직하게는 400Nm³/m³ ~ 600Nm³/m³일 수 있는데, 이보다 클 경우에는 과도한 수소 사용으로 인해 경제성이 낮아지며, 이보다 작을 경우에는 반응기 내 수소 분압이 낮아져 반응 전환율이 감소한다.
- [51] 본 발명에 따르면 수첨 탈산소화 반응 결과물 중 67% ~ 80%는 이성화 반응을

거쳐 다시 신규 공급원료(Fresh Feed) 쪽으로 재순환되며 나머지 20% ~ 33%는 최종 제품으로 회수된다. 이 경우 신규 공급원료(Fresh Feed) 대비 재순환 제품의 혼합 비율은 약 2배 ~ 4배가 되는데, 혼합 비율이 상기 범위보다 크면 전체적으로 설비 크기가 증가하여 투자비 측면에서 경제성이 낮아지고, 상기 범위보다 작으면 회석 효과가 떨어져 부반응 저감, 발열 분산, 부식 방지 등의 원하는 목적을 달성할 수 없게 된다.

[52] 본 발명에서는 이성화 반응을 탈산소 반응 결과물 전량에 대해 수행하지 않고 회석을 위해 신규 공급원료(Fresh Feed)로 향하는 재순환 물량에 대해서만 수행하고 재순환하지 않는 나머지 물량은 바로 최종 제품으로 회수하는 공정 구조를 택함으로써, 이성화 반응기의 설비 크기를 감소시키는 효과를 얻을 수 있다.

[53] 또한, 이성화 반응 이후에 기액 분리 설비 및 승압 설비를 별도로 설치하지 않고 기액 혼합물이 신규 공급원료(Fresh Feed)와 합쳐져서 탈산소 반응 단계로 재투입되도록 함으로써 수소의 재활용 비율을 높이면서도 전력을 절감하고 공정이 단순화되는 효과를 얻을 수 있다. 이때 이성화 반응 촉매가 황 화합물이나 기타 불순물에 취약하다는 점을 보완하기 위해, 순수한(Fresh) 수소 가스를 이성화 반응기에 직접 투입하고, 이성화 반응으로 투입하는 수첨 탈산소화 반응 결과물은 스트리퍼(Stripper)를 먼저 거치도록 하였다. 상대적으로 불순물에 강한 촉매를 사용하는 수첨 탈산소화 반응에서는 수첨 탈산소화 반응 이후 기액 분리 공정을 통해 분리된 수소 과잉 가스를 재순환시켜 사용되 가스 내 적절한 황 농도 및 수소 농도가 유지되도록 재순환 가스 중 CO/CO₂ 등의 불순물을 분리하여 게 외부로 배출하고 부족한 양은 순수한(Fresh) 수소 가스로 보충하도록 하였다.

[54] 본 발명의 원리를 추가적으로 설명하기 위하여, 실시예가 후술된다. 다만 본 실시예는 본 발명자들이 고려하는 발명의 범위를 제한하기 위함이 아니다.

[55]

[56] 실시예

[57]

[58] 실시예 1: 탈산소 One Step 기본반응 (Once-Through Mode)

[59] 크루드 팜 오일 (Crude Palm Oil, CPO)을 공급원료로 하여 NiMo 기반의 탈산소 반응 촉매를 50cc 충전한 파일럿(Pilot) 반응기에 LHSV 1 hr⁻¹의 유속으로 투입하였다. 또한 디메틸 디설파이드 (Dimethyl Disulfide)를 CPO의 0.3wt% 수준으로 함께 투입하며, 반응기 입구 H₂/Oil 비율을 900 Nm³/m³의 물량으로 H₂를 투입하여 입구 온도 320°C, 압력 30kgf/cm².g에서 수첨 탈산소화 반응을 단일 조건에서 수행한 결과, 반응열에 의해 반응기 출구 온도가 492°C까지 상승하였다.

[60] 따라서 수첨 탈산소화 반응을 생성물(Product) 재순환 없이 1단계로만 수행할 경우 반응 온도 상승치가 172°C로 매우 크다는 것을 알 수 있었다.

[61]

[62] 실시에 2: 탈산소 Two Step 반응 (Once-Through Mode)

[63] CPO를 상기 실시예 1과 같은 방식으로 수첨 탈산소화 반응시키되, 반응 단계를 2단계로 나누어 1단계 반응은 입구 온도 230°C에서, 2단계 반응은 입구 온도 330°C에서 순차적으로 반응을 시킨 결과, 반응열에 의해 1단계 반응기 출구 온도는 329°C, 2단계 반응기 출구 온도는 428°C까지 상승하였다.

[64] 따라서 수첨 탈산소화 반응을 생성물(Product) 재순환 없이 2단계로 나누어 수행할 경우 반응 온도 상승치가 1단계 반응에서 99°C, 2단계 반응에서 98°C로서 반응열이 분산되는 효과를 얻을 수 있으나, 여전히 각 반응기 별로 온도 상승치는 매우 높다는 것을 알 수 있었다.

[65]

[66] 실시에 3: 탈산소 Two Step 반응 (Recycle Mode)

[67] CPO를 상기 실시예 2와 같은 방식으로 수첨 탈산소화 반응시키되, CPO를 수첨 탈산소화 반응 결과물로 4배(부피 기준) 희석하여 반응기에 투입하였다. 이때 저온 탈산소 반응의 입구 온도는 230°C, 고온 탈산소 반응의 입구 온도는 306°C로 지정하였다. 반응 결과, 반응열에 의해 저온 탈산소 반응기 출구 온도는 257°C, 고온 탈산소 반응기 출구 온도는 336°C까지 상승하였다.

[68] 따라서 탈산소 반응을 2단계로 나누어 수행하면서 생성물(Product)을 재순환시켜 CPO 대비 4배 혼합시킨 상태로 탈산소 반응을 수행할 경우, 반응 온도 상승치가 1단계 저온 탈산소 반응에서 27°C, 2단계 고온 탈산소 반응에서 30°C로 반응열이 분산될 뿐만 아니라 각 반응기 별로 온도 상승치가 30°C 이하로 감소하는 것을 알 수 있었다.

[69]

[70] 실시에 4: 이성화/수첨 마무리 반응 (Once-Through Mode)

[71] 상기 실시예 3을 통해 생성된 탈산소 반응 결과물에 대해 Pt 기반의 이성화 반응 촉매를 50cc 충전한 파일럿(Pilot) 반응기에 LHSV 1 hr⁻¹의 유속으로 투입하였다. 반응기 입구에서의 H₂/Oil 비율을 500 Nm³/m³가 되도록 H₂를 투입하여, 입구 온도 310°C, 압력 30kgf/cm².g에서 이성화 반응 및 수첨 마무리 반응을 단일 조건에서 수행한 결과, 반응 결과물의 담점(Cloud Point)은 -23°C, 유동점(Pour Point)은 -31°C로 분석되었다.

[72] 따라서 탈산소 반응 결과물인 C15 ~ C18 범위의 노르말 파라핀에 대해서 생성물(Product) 재순환 없이 이성화 반응을 수행할 경우, 브랜치 파라핀으로 대부분 전환됨으로써 동절기에도 저온 유동성 문제없이 충분히 사용 가능하다는 것을 알 수 있다.

[73]

[74] 실시에 5: 이성화/수첨 마무리 반응 (Recycle Mode)

[75] 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 이성화 반응 및 수첨 마무리 반응을 수행하되 생성물(Product)인 브랜치 파라핀을 신규 공급원료(Fresh Feed)인 노르말 파라핀

대비 부피 기준 4배 재순환시켜 반응 시킨 결과, 반응 결과물의 담점(Cloud Point)은 -20°C , 유동점(Pour Point)은 -23°C 로 분석되었다.

- [76] 따라서 탈산소 반응 결과물인 C15 ~ C18 범위의 노르말 파라핀에 대해서 생성물(Product)인 브랜치 파라핀을 신규 공급원료(Fresh Feed)인 노르말 파라핀 대비 4배 재순환시켜 이성화 반응을 시킬 경우, 회석 효과로 인해 반응 효율이 다소 떨어지지만 동절기에 저온 유동성 문제를 야기할만한 수준은 아니라는 것을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 트리글리세리드를 함유하는 공급원료를 수첨 탈산소화하는 단계,
(b) 상기 (a) 단계의 결과물을 기상 성분과 액상 성분으로 분리하는 단계,
(c) 상기 분리된 액상 성분으로부터 불순물과 경질(light) 성분을 제거하는 단계, 및
(d) 상기 (c) 단계의 결과물 중 일부는 이성화 반응시킨 후 상기 (a) 단계의 공급원료와 혼합되도록 재순환시키고, 나머지는 최종 제품으로 수득하는 단계를 포함하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 (d) 단계는 상기 (c) 단계의 결과물 중 67~80%는 이성화 반응시킨 후 상기 (a) 단계의 공급원료와 혼합되도록 재순환시키고, 20~33%는 최종 제품으로 수득하는 단계인 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 이성화 반응 이후에 발생할 수 있는 이중결합을 포화시키기 위해 수첨 마무리 반응(Hydrofinishing)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 (b) 단계로부터 얻은 기상 성분 중 일부 또는 전부는 압력 순환 흡착 (Pressure Swing Adsorption, PSA), 흡수탑 또는 스크러버로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 수소 정제 설비를 이용하여 불순물을 제거하고, 수소를 보충하여 불순물이 제거된 기상 성분 내 수소의 몰 농도가 80% 이상이 되도록 조정하여 (a) 단계의 공급원료와 혼합되도록 재순환시키는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 (d) 단계에서 이성화 반응 후의 기액 혼합물을 별도의 증압 장치 및/또는 기액분리기 없이 (a) 단계의 공급원료와 혼합되도록 하는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 (b)단계에서 분리하는 고온/고압 기액 분리 장치 및 저온/고압 기액 분리 장치로 수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,

상기 수첨 탈산소화 반응은 온도 범위를 다르게 조절하여 하나 이상의 반응기에서 다단계로 나누어 수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 8]

청구항 1에 있어서,

상기 수첨 탈산소화 반응으로부터 발생한 열을 추가적으로 열 회수하는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 9]

청구항 1에 있어서,

상기 수첨 탈산소화 반응은 온도 범위 $120^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ 에서 이중결합의 포화 반응이 일어나고, 온도 범위 $270^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 에서 트리글리세리드 분해 반응 및 탈산소 반응이 일어나는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[청구항 10]

청구항 9에 있어서,

상기 이중결합의 포화 반응의 온도 범위는 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 이고, 상기 트리글리세리드 분해 반응 및 탈산소 반응의 온도 범위는 $280^{\circ}\text{C} \sim 330^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[청구항 11]

청구항 1에 있어서,

상기 수첨 탈산소화 반응은 $25\text{kgf/cm}^2 \sim 60\text{kgf/cm}^2$ 의 압력 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[청구항 12]

청구항 1에 있어서,

상기 수첨 탈산소화 반응은 재순환되는 물량을 제외한 신규 공급 원료(Fresh Feed) 기준으로 $0.5\text{ hr}^{-1} \sim 2\text{ hr}^{-1}$ 의 LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[청구항 13]

청구항 1에 있어서,

상기 수첨 탈산소화 반응은 $500\text{Nm}^3/\text{m}^3 \sim 1,200\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 의 반응물 대비 수소 투입 비율로 수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[청구항 14]

청구항 1에 있어서,

상기 이성화 반응은 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[청구항 15]

청구항 3에 있어서,

상기 수첨 마무리 반응은 $180^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[청구항 16]

청구항 1에 있어서,

상기 이성화 반응은 $25\text{kgf/cm}^2 \sim 60\text{kgf/cm}^2$ 의 압력범위에서

수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[청구항 17]

청구항 1에 있어서,

상기 이성화 반응은 재순환되는 물량을 제외한 신규 공급원료(Fresh Feed) 기준으로 $0.5 \text{ hr}^{-1} \sim 2 \text{ hr}^{-1}$ 의 LHSV 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[청구항 18]

청구항 3에 있어서,

상기 수첨 마무리 반응은 $25 \text{ kgf/cm}^2 \sim 60 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[청구항 19]

청구항 3에 있어서,

상기 수첨 마무리 반응은 재순환되는 물량을 제외한 신규 공급원료(Fresh Feed) 기준으로 $0.5 \text{ hr}^{-1} \sim 2 \text{ hr}^{-1}$ 의 LHSV 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[청구항 20]

청구항 1에 있어서,

상기 이성화 반응은 $200 \text{ Nm}^3/\text{m}^3 \sim 800 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 의 반응물 대비 수소 투입 비율로 수행되는 것을 특징으로 하는 파라핀 형태의 바이오디젤의 제조 방법.

[Fig. 1]

