



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0100045
(43) 공개일자 2020년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 3/00 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01) C10L 1/02 (2006.01)
C10L 1/185 (2006.01) C10M 105/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 3/44 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014766
(22) 출원일자(국제) 2018년12월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년05월22일
(86) 국제출원번호 PCT/FI2018/050913
(87) 국제공개번호 WO 2019/122511
국제공개일자 2019년06월27일
(30) 우선권주장
20176135 2017년12월19일 핀란드(FI)

(71) 출원인
네스테 오와이제이
핀란드, 에스푸 에프아이-02150, 케일라란타 21
(72) 발명자
카네르보, 야나
핀란드, 포르보 06101, 사서함 310, 씨/오 네스테
코퍼레이션/아이피알
토피넨, 새미
핀란드, 포르보 06101, 사서함 310, 씨/오 네스테
코퍼레이션/아이피알
누르미, 페카
핀란드, 포르보 06101, 사서함 310, 씨/오 네스테
코퍼레이션/아이피알
(74) 대리인
박경재

전체 청구항 수 : 총 31 항

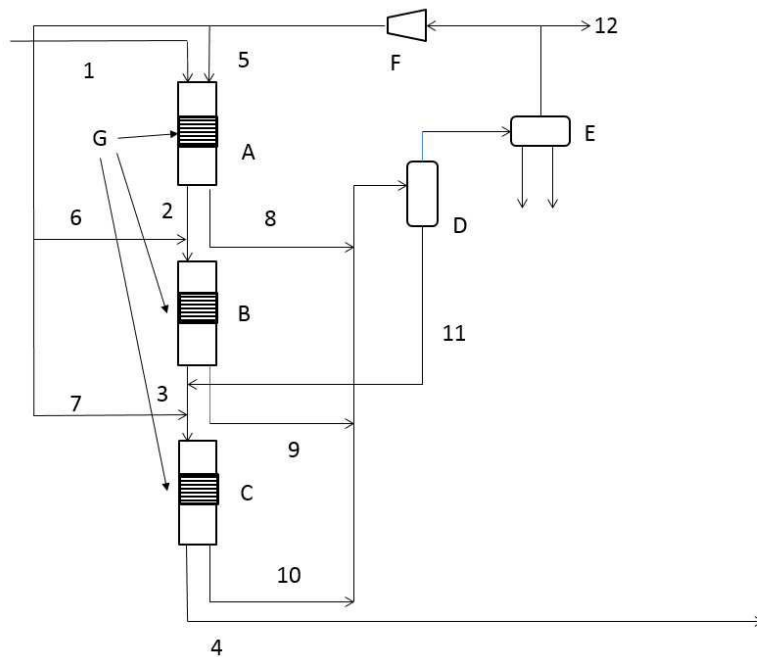
(54) 발명의 명칭 연료 및 오일 응용들을 위한 케톤들을 생산하기 위한 방법

(57) 요약

본 발명은 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하며 적어도 부분적으로 액체 형태인 생물학적 기원의 공급 원료를 촉매 케톤화 반응시켜 상기 공급 원료로부터 기유 또는 디젤 연료 성분들의 제조에 적합한 케톤들을 생산하기 위한 방법에 관한 것으로, 상기 케톤화 반응은 각각이 적어도 하나의 케톤화 촉매층(G')을 포함하는 하나

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



이상의 케톤화 반응기(들)(A', B')을 포함하는 시스템에서 수행되고, 상기 공급 원료(1')는 CO₂를 포함하는 캐리어 가스 스트림(5')과 함께 케톤화 반응기 내부로 유입되고, CO₂를 포함하는 가스(8', 10')가 케톤화 반응기를 빠져나가는 유출물(2', 4')로부터 분리됨에 따라, 케톤들을 포함하는 상기 유출물이 추가적인 케톤화 반응기를 위한 공급 원료(2')로서 이용되거나 상기 유출물로부터의 케톤들의 회수(4')를 위하여 이용되고, CO₂를 포함하는 상기 분리된 가스(8', 10')가 재순환되어 케톤화 반응기(A', B') 내의 캐리어 가스 스트림으로 이용된다.

본 발명은 또한 하나 이상의 케톤화 반응기에서 케톤들을 생산하기 위한 시스템과, CO₂를 포함하며 케톤화 반응기들에서 생산된 가스의 캐리어 가스로서의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/04 (2013.01)

C10G 3/50 (2013.01)

C10L 1/026 (2013.01)

C10L 1/1857 (2013.01)

C10M 105/20 (2013.01)

C10G 2300/1011 (2013.01)

C10G 2300/4081 (2013.01)

C10G 2400/04 (2013.01)

C10L 2270/026 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하며 적어도 부분적으로 액체상인 생물학적 기원의 공급 원료를 촉매 케톤화 반응시켜, 상기 공급 원료로부터 기유 또는 디젤 연료 성분들의 제조에 적합한 케톤들을 생산하기 위한 방법으로서, 상기 케톤화 반응은 각각이 적어도 하나의 케톤화 촉매층을 포함하는 하나 이상의 케톤화 반응기(들)을 포함하는 시스템에서 수행되며,

상기 공급 원료가 CO₂ 를 포함하는 캐리어 가스 스트림과 함께 케톤화 반응기 내부로 유입되는 단계;

CO₂ 를 포함하는 가스가 케톤화 반응기를 빠져나오는 상기 유출물로부터 분리됨에 따라, 케톤들을 포함하는 상기 유출물이 추가적인 케톤화 반응기를 위한 공급 원료로서 이용되거나 또는 상기 유출물로부터의 케톤들의 회수를 위하여 이용되는 단계; 및

CO₂ 를 포함하는 상기 분리된 가스가 재순환되어 케톤화 반응기 내의 상기 캐리어 가스 스트림으로 이용되는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 공급 원료는 액체상으로 적어도 60 중량%, 액체상으로 바람직하게는 적어도 65 중량%, 더 바람직하게는 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량%, 적어도 80 중량%, 또는 적어도 90 중량% 이고, 가장 바람직하게는 액체상으로 100 중량% 인

방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

생물학적 기원의 상기 공급 원료는, 포화 유리 지방산들 및/또는 포화 지방산 에스테르들, 예를 들어 에스테르들, 아마이드들, 알데하이드들, 알코올들, 무수물들, 금속염들, 또는 이의 혼합물, 바람직하게는 지방산 글라이세롤들을 포함하는

방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

생물학적 기원의 상기 공급 원료는, C₄ 내지 C₂₄ 의 평균 탄소 사슬 길이를 갖는, 바람직하게는 C₆ 내지 C₂₄ 의 평균 탄소 사슬 길이를 갖는, 포화 유리 지방산들 및/또는 포화 지방산 에스테르들을 포함하는

방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 촉매층은, 바람직하게는 Ti, Mn, Mg, Ca, 및 Zr 함유 금속 산화물 촉매 중 하나 이상으로 이루어진 목록으로부터 선택되는, 금속 산화물 촉매인 케톤화 촉매를 포함하고, 가장 바람직하게는 상기 케톤화 촉매는 Ti 함유 금속 산화물 촉매인

방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 공급 원료의 상기 온도는 적어도 330 °C, 바람직하게는 적어도 340 °C, 더 바람직하게는 적어도 350 °C, 더욱 더 바람직하게는 적어도 355 °C, 및 가장 바람직하게는 360 내지 365 °C 인

방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 온도는 365 °C 이하인

방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

케톤화 반응기의 상기 압력은 적어도 1000 kPa, 바람직하게는 적어도 1200 kPa, 더 바람직하게는 적어도 1300 kPa, 더욱 더 바람직하게는 적어도 1500 kPa, 가장 바람직하게는 적어도 2000 kPa, 또는 가장 바람직하게는 적어도 2500 kPa 인

방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 액체 공급물 유량 WHSV 은, 0.1 내지 10 h⁻¹, 바람직하게는 0.2 내지 5 h⁻¹, 더 바람직하게는 0.3 내지 3 h⁻¹, 가장 바람직하게는 0.5 내지 1 h⁻¹ 인

방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 케톤화 반응은 각각이 케톤화 촉매층을 포함하는 2개 이상의 케톤화 반응기들을 직렬로 포함하는 시스템에서 수행되며,

상기 공급 원료가 CO₂ 를 포함하는 제 1 캐리어 가스 스트림과 함께 상기 제 1 케톤화 반응기 내부로 유입되는 단계; 및

CO₂ 를 포함하는 상기 가스가 상기 제 1 케톤화 반응기를 빠져나가는 상기 유출물로부터 분리됨에 따라, 상기 유

출물이 CO₂ 를 포함하는 제 2 캐리어 가스 스트림과 함께 상기 제 2 케톤화 반응기 내부로 유입되는 단계; 및
 상기 시스템이 3개 이상의 케톤화 반응기들을 포함하는 경우, CO₂ 를 포함하는 상기 가스가 각각의 케톤화 반응기를 빠져나가는 상기 유출물로부터 분리되어 탈기된 유출물을 남기고, 이후 탈기된 유출물이 CO₂ 를 포함하는 추가적인 가스 스트림과 함께 후속하는 케톤화 반응기 내부로 유입되는 단계;
 CO₂ 를 포함하는 가스가 상기 최종 케톤화 반응기를 빠져나가는 유출물로부터 분리됨에 따라, 케톤들을 포함하는 상기 유출물이 회수를 위하여 이용되는 단계; 및
 CO₂ 를 포함하는 상기 분리된 가스 스트림들이 재순환되어 상기 케톤화 반응기(들) 중 하나 이상에서 상기 캐리어 가스 스트림으로서 이용되는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
 상기 제 1 케톤화 반응기에 후속하여 직렬로 배열된 각각의 케톤화 반응기 내의 상기 압력은 선행하는 케톤화 반응기 내의 상기 압력보다 낮은 방법.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,
 상기 제 1 케톤화 반응기에 후속하여 직렬로 배열된 각각의 케톤화 반응기 내의 상기 촉매층에서의 상기 촉매 장입은 상기 제 1 케톤화 반응기에서의 촉매 장입보다 많고, 바람직하게는 상기 제 2 반응기에서 적어도 10 % 더 많고/또는 상기 제 3 반응기에서 적어도 50 % 더 많은 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 하나의 항에 있어서,
 상기 시스템은 적어도 2개의 케톤화 반응기들을 포함하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
 케톤화 반응기를 빠져나와 CO₂ 를 포함하는 가스로부터 분리된 상기 유출물은 후속하는 케톤화 반응기 내부로 유입되기 전에 가열되는 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

CO₂ 를 포함하는 상기 분리된 가스 스트림들은 재순환되기 전에 정제되고, 미반응 지방산들 및 휘발성 유기 화합물들로부터 CO₂ 및 H₂O 증기를 분리하는 단계 및/또는 폐수로부터 실질적으로 순수한 CO₂, 예를 들어 적어도 98 % 순수한, 바람직하게는 99 % 순수한 CO₂, 더 바람직하게는 99.5 %, 가장 바람직하게는 99.9 % 순수한 CO₂ 를 분리하는 단계를 포함하는 분리 공정에서 회수되고,

상기 미반응 지방산들 및/또는 지방산 유도체들은 케톤화 반응기로 선택적으로 재순환되는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

CO₂ 를 포함하는 상기 분리된 가스는 예를 들어 냉각에 의하여 정제되고, 선택적으로 추가적으로 정제되며/정제되거나, 상기 회수된 정제된 가스는 케톤화 반응기로의 재순환 이전에 건조되는 방법.

청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

실질적으로 순수한 CO₂ 가 케톤화 반응기로의 재순환 이전에, 선택적으로 가열 하에서, 회수되고 압축되는 방법.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

상기 냉각에 의하여 생성된 상기 열은 상기 실질적으로 순수한 CO₂ 의 가열 하에서 압축에 이용되는 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 방법은 수소첨가탈산소화 단계, 선택적인 이성질화 단계 및 선택적인 수소첨가마무리 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 의하여, 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 생물학적 기원의 공급 원료를 촉매 케톤화 반응시켜 상기 공급 원료로부터 기유 성분들의 제조에 적합한, 케톤들을 생산하는 시스템으로서,

상기 시스템은, 각각이 케톤화 촉매층(G'), 가열 수단, 바람직하게는 오일 히터, 공급 원료(1')를 위한 유입 수단 및 케톤화 반응기를 빠져나가는 유출물(2', 4')을 위한 배출 수단을 포함하는 하나 이상의 케톤화 반응기들(A', B')을 포함하고,

상기 하나 이상의 케톤화 반응기들 각각은 캐리어 가스 스트림들(5', 6')을 위한 유입 수단, CO₂ 를 포함하는 분

리된 가스 스트림들(8', 10')을 위한 배출 수단을 포함하고,

상기 시스템은 상기 분리된 가스 스트림들(8', 10')에서 H₂O 증기, 미반응 지방산들 및/또는 지방산 유도체들, 및/또는 휘발성 유기 화합물들로부터 CO₂ 를 분리하기 위한 하나 이상의 기액 분리기들(D', E'), 및 상기 분리된 CO₂ 를 재순환시키고 선택적으로 압축하기 위한 수단(F')을 더 포함하고,

선택적으로, 미반응 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 액체(11')를 위한 재순환 수단 및 분리된 CO₂ (12')를 위한 배출 수단을 포함하는

시스템.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 분리된 CO₂ 를 실질적으로 순수한 CO₂ 가스, 바람직하게는 적어도 98 % 순수한, 더 바람직하게는 99 % 순수한, 더욱 더 바람직하게는 99.5 % 순수한, 가장 바람직하게는 99.9 % 순수한 CO₂ 로 정제하기 위한 수단

을 더 포함하는 시스템.

청구항 22

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

2개, 3개 또는 4개의 케톤화 반응기들을, 바람직하게는 직렬로, 포함하는

시스템.

청구항 23

제 20 항 내지 제 22 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 시스템은, 각각이 케톤화 촉매층(G), 가열 수단, 공급 원료(1)를 위한 유입 수단 및 케톤화 반응기를 빠져나가는 유출물(2, 3, 4)을 위한 배출 수단을 포함하는 3개의 케톤화 반응기들(A, B, C)을, 바람직하게는 직렬로, 포함하고,

상기 3개의 케톤화 반응기들 각각은 캐리어 가스 스트림(5, 6, 7)을 위한 유입 수단, CO₂를 포함하는 분리된 가스 스트림들(8, 9, 10)을 위한 배출 수단을 더 포함하고,

상기 시스템은 상기 분리된 가스 스트림들(8, 9, 10)에서 H₂O 증기, 미반응 지방산들 및/또는 지방산 유도체들, 및/또는 휘발성 유기 화합물들로부터 CO₂ 를 분리하기 위한 하나 이상의 기액 분리기들(D, E), 및 상기 분리된 CO₂ 를 재순환시키고 선택적으로 압축하기 위한 수단(F)을 더 포함하고,

선택적으로 미반응 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 액체(11)를 위한 재순환 수단 및 분리된 CO₂ (12)를 위한 배출 수단을 포함하는

시스템.

청구항 24

제 20 항 내지 제 23 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 하나 이상의 케톤화 반응기들은 살수층 반응기인

시스템.

청구항 25

제 20 항 내지 제 24 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

CO₂ 를 포함하는 가스의 정제를 위한 수단, 예를 들어 휘발성 유기 화합물들로부터 CO₂ 및/또는 H₂O 증기를 분리하기 위한 수단

을 더 포함하는 시스템.

청구항 26

케톤화 반응에서 캐리어 가스 스트림으로서의 CO₂ 를 포함하는 가스의 용도로서, CO₂ 를 포함하는 상기 가스가 케톤화 촉매층을 각각 포함하는 하나 이상의 케톤화 반응기들 내에서 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하며 적어도 부분적으로 액체상인 생물학적 기원의 공급 원료로부터 기유 성분들의 제조에 적합한 케톤들을 생산하는 촉매 케톤화 반응에서 생산되고, 및 상기 가스는 케톤화 반응기를 빠져나가는 상기 유출물로부터 분리되어 재순환되는

용도.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

케톤화 촉매층을 포함하는 케톤화 반응기 내의 가스 흐름을 향상시키기 위하여, 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 생물학적 기원의 공급 원료가 케톤화 반응되는

용도.

청구항 28

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

CO₂ 를 포함하는 상기 분리된 가스는 재순환 이전에, H₂O 증기 및/또는 휘발성 유기 화합물들로부터 CO₂ 가 분리되는 단계 및 폐수로부터 실질적으로 순수한 CO₂ 로서 분리되는 선택적인 단계를 포함하는 분리 공정에서 정제되고 회수되는

용도.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

CO₂ 를 포함하는 상기 분리된 가스는 정제되기 이전에 냉각된/냉각되었거나, 상기 회수된 정제된 가스는 케톤화 반응기로의 재순환 이전에 건조된

용도.

청구항 30

제 26 항 내지 제 30 항 중 어느 하나의 항에 있어서,
 실질적으로 순수한 CO₂ 는 케톤화 반응기로 재순환되기 이전에, 선택적으로 가열 하에서, 회수되고 압축된
 용도.

청구항 31

기유 또는 기분 성분들의 제조를 위한 제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 하나의 항의 방법에 의하여 수득 가능한
 케톤들의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료 및 기유 생산 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 하나 이상의 케톤화 반응기를 포함하는 시스템에서 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 생물학적 기원의 공급 원료로부터 케톤들을 생산하기 위한 방법과, 연료 및 기유 성분들의 제조를 위한 케톤들의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기유들(base oils)은 오늘날의 엔진 윤활 기술들에 이용된다. 고품질의 기유는 연비 또는 환경 기준들을 손상시키지 않으면서 엔진들이 높은 수준의 성능 및 동력을 제공할 수 있게끔 하여야 하며, 기유들 및 윤활유들의 생산에는 재생 가능한 자원들이 필요하다. 생물 자원(biomass)으로부터의 오일들(oils)은 유리 지방산들(free fatty acids) 및/또는 트라이글라이세라이드들(triglycerides)을 함유하지만, 지방산들 내의 탄화수소들(hydrocarbons)의 사슬 길이들(chain lengths)은 원하는 품질의 기유들을 위해서는 너무 짧다.

[0003] 장쇄 케톤(long-chain ketone)을 형성하기 위하여 2개의 지방산들을 화합시키는(combining) 케톤화(ketonisation)는, 기유 또는 디젤 연료 성분들로서도 적용 가능한 적합한 장쇄 탄화수소들의 형성을 위한 적절한 반응 경로이다. 장쇄 케톤들은 용이하게 수소화되어(hydrogenated) 직쇄(straight chain) 탄화수소들이 생성될 수 있다. 이러한 탄화수소들은 추가적으로 이성질화되어(isomerized) 다양한 기유 또는 디젤 연료 성분들이 생산될 수 있다. 이 경로는 다음의 반응식을 기반으로 한다.

[0004] 지방산 + 지방산 => 케톤 + CO₂ + H₂O (케톤화 반응)

[0005] 케톤 + 2 H₂ => n-파라핀(Parafin) + H₂O (수소첨가탈산소화(hydrodeoxygenation) 반응)

[0006] n-파라핀 => i-파라핀 (이성질화(isomerisation) 반응)

[0007] 따라서, 예를 들어 기유 생산 기술에서, 케톤화는 첫 번째 단계일 수 있고, 케톤화 공정을 위한 적합한 촉매(catalyst)를 통해 수행될 수 있다. 케톤화 반응의 이용을 포함하는 기유 생산 기술이 예를 들어 본원에 참조로서 병합되는 WO 2007/068795에 개시되어 있다.

[0008] 케톤화 단계는 공정의 에너지 효율 및 재료 모두에 있어 전체 공정에서 중요한 단계인데, 이는 케톤 산물(ketone product)이, 예를 들어 기유에의 응용에 앞서, 수소첨가탈산소화 및 이성질화와 같은 추가적인 촉매 전환들(catalytic conversions)의 대상이 되기 때문이다. 케톤화 단계는 반응기(reactor) 온도에 민감하고 흡열 반응(즉, 에너지를 소비)이며, 특정 성분들 특히 H₂O 및 CO₂ 의 기화는 반응기 온도를 추가적으로 감소시킴으로써 케톤화 공정에 악영향을 미친다. 실증 플랜트(full scale plant)는 일반적으로 실용적인 이유들 때문에 최적 온도에 비하여 약간 낮은 온도에서 작동된다. 그러나, 최적 온도보다 낮은 온도에서의 작동은 보상으로서 다량의 촉매를 필요로 하는데, 이는 트리머들(trimers)과 같은 원하지 않는 무거운 부산물들의 생산을 증가시킨다.

[0009] 또한, 케톤화 반응 동안 생산되는 물은 케톤화 공정을 억제한다.

[0010] 결국, 케톤화 반응은 촉매층(catalyst bed)의 이용을 필요로 한다. 케톤화 반응으로부터의 가스(gas) 발생/생성은 촉매층들을 통하는 불균일한 액체 흐름들(liquid flows)로 인하여 촉매층에서 문제들을 야기할 수 있으며, 이에 의하여 반응은 더욱 부정적인 영향을 받는다.

- [0011] 따라서, 흡열 반응 및 물 생산의 불리한 영향들을 감소시킬 목적으로 기유 생산의 케톤화 단계를 향상시킬 필요가 있다.
- [0012] US 2013/0310608은 아세트산(acetic acid)에서 아세톤(acetone)으로의 케톤화 동안에 생산되는 휘발성 유기 화합물들의 방출을 감소시키기 위한 공정을 개시한다. 케톤화는 이산화탄소 및 휘발성 유기 화합물들을 함유하는 가스 부산물 스트림(gaseous by-product stream)을 생산한다. 이러한 가스 부산물 스트림은 케톤화 반응 공급물 스트림들(feed streams)을 가열하는 데 이용되는 직화로(direct-fired furnace)에 공급될 수 있으며, 휘발성 유기 화합물들은 화로 내에서 연소되어 소실된다. 또한, 이산화탄소 스트림은 화로의 연료에 대한 희석제로서 기능한다.
- [0013] US 2017/324449는, 바람직하게는 생물학적 기원(biological origin)으로부터 유도된, 지방산들로부터 케톤들 또는 탄화수소 기유를 생산하기 위한 공정을 개시한다. 케톤화 반응은, 탈카르복시화-커플링 영역(decarboxylation-coupling zone) 내 지방산의 분압(partial pressure)에서 온도가 지방산의 응축점(condensation point)보다 20 내지 100 °C 높은 탈카르복시화-커플링 영역 내 증기상(vapour phase)에서 수행된다.
- [0014] US 6,307,106은 상응하는 알파-베타-불포화 알코올들(alpha-beta-unsaturated alcohols)을 알킬 아세토아세테이트(alkyl acetoacetate)와 반응시켜 저불포화(lower unsaturated) 케톤을 제조하기 위한 촉매 공정(catalytic process)과 이러한 반응에 적합한 반응기 시스템을 개시한다.
- [0015] 본 발명의 목적은 생물학적 기원의 공급 원료(feedstock)로부터 기유 또는 디젤 성분들의 제조에 적합한 케톤들을 생산하기 위한 개선된 방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은, 흡열 온도 강하의 케톤화 반응에 대한 악영향이 처리되어 반응기 온도가 적절한 범위들 내에서 유지되고 반응기 내에서 액체상(liquid phase)의 낮은 물 농도가 유지될 수 있는, 기유 또는 디젤 성분들의 제조에 적합한 케톤들을 생산하기 위한 방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 기유 또는 디젤 연료 성분의 품질을 손상시키지 않으면서 지방산들의 높은 이용(high fatty acids utilisation)으로 케톤의 고수율을 가능하게 하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0018] 이러한 목적들은 본 발명의 방법에 의하여 달성될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0019] 따라서, 본 발명의 제 1 측면은, 지방산들 및/또는 지방산 유도체들(fatty acid derivatives)을 포함하며 적어도 부분적으로 액체상인 생물학적 기원의 공급 원료를 촉매 케톤화 반응(catalytic ketonisation reaction)시켜, 공급 원료로부터 기유 또는 디젤 연료 성분들의 제조에 적합한 케톤들을 생산하기 위한 방법과 관련되고, 케톤화 반응은 각각이 적어도 하나의 케톤화 촉매층(ketonisation catalyst bed)을 포함하는 하나 이상의 케톤화 반응기(들)를 포함하는 시스템에서 수행되며, 공급 원료가 CO₂ 를 포함하는 캐리어 가스 스트림(carrier gas stream)과 함께 케톤화 반응기 내부로 유입되는 단계; CO₂ 를 포함하는 가스가 케톤화 반응기를 빠져나오는 유출물(effluent)로부터 분리됨에 따라, 케톤들을 포함하는 유출물이 추가적인 케톤화 반응기를 위한 공급 원료로서 이용되거나 또는 유출물로부터의 케톤들의 회수를 위하여 이용되는 단계; 및 CO₂ 를 포함하는 분리된 가스가 재순환되어(recycled) 케톤화 반응기 내의 캐리어 가스 스트림으로 이용되는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명에 의하면, 케톤화 반응의 흡열 특성에도 불구하고 작동 온도가 적절한 범위 내에서 유지되도록 할 수 있고, 특히 반응기를 둘 이상의 유닛들로 나누고 유닛들에 대한 중간 가열(intermediate heating)을 제공하는 것에 의하여 단열 감소를 제어함으로써 목표 케톤들에 대한 높은 수율이 달성되도록 할 수 있고, 캐리어 가스를 이용하여 액체 상태의 물(liquid water)을 가스상(gas phase)으로 스트리핑(stripping)함으로써 수율이 추가적으로 증가되도록 할 수 있고, 케톤화 반응 동안 형성된 CO₂ 가 캐리어 가스로서도 사용될 수 있음에 따라 추가적

인 분리들(separations)의 필요성을 피하도록 할 수 있고, 캐리어 가스의 이용에 의하여 반응기들 특히 살수 반응기들(trickle reactors)에서 균일하고 예측 가능한 액체 및 가스 흐름 분포가 달성되도록 할 수 있고, 케톤화 반응의 가스 형성량에 상응하는 양의 순수한 CO₂가 생산되도록 할 수 있고, 케톤화로 되돌아가거나 수소 처리(hydro treatment)로 향할 수 있는 부산물들로서 디젤 범위(diesel-range) 탄화수소들과 같은 탄화수소들이 생산되도록 할 수 있다.

- [0021] 기본적으로, 공정은 어떠한 폐기물도 생산하지 않으며, 단지 케톤들, 디젤 성분들 및 순수한 CO₂, 및 물과 같은 상업적으로 응용 가능한 산물들(products)만을 생산한다.
- [0022] 캐리어 가스의 이용이 케톤화 반응을 가속화시키는 것으로 관찰되었다. 이는, 캐리어 가스의 흐름이, 형성된 물을 액체상으로부터 가스상 측으로 스트립(strip)한다는 사실에 의하여 설명된다. 액체 유기상(liquid organic phase)으로 용해된 물은 케톤화의 촉매 작용(catalysis)을 억제하는 반면, 반응기 가스상(gas phase)의 물은-촉매와의 직접적인 접촉 없이-무해하다.
- [0023] 본 발명과 관련하여, 케톤화 반응은 반응 온도에 매우 민감하다는 것과 활성화 에너지는 약 160 kJ/mol 이라는 것이 밝혀졌다. 반면, 케톤화의 에너지론(energetics)은 흡열이고, 반응 엔탈피(ΔH)는 30 kJ/mol 이다. 이러한 반응 특성들의 조합은, 반응의 진행에 따른 단열 거동(adiabatic behavior)이 반응기의 입구로부터 반응기의 출구쪽으로 반응기 온도를 강하시킬 수 있기 때문에, 비효율적인 반응기를 쉽게 초래한다. 이론적으로 가능한 높은 온도에서 반응을 수행시키는 것이 유리할 수 있지만, 경제적인 가열 매체들의 이용 불가능 및 고온에서의 유기 화합물들의 부패 가능성과 같은 실질적인 제한들이 존재한다.
- [0024] 본 발명의 방법은 산업 규모(industrial scale)의 반응기에서, 케톤화 반응의 활성도(activity) 및 선택도(selectivity)를 개선시키기 위하여 반응 공학에 의하여 질량 및 열 전달 특성들이 업그레이드될 필요가 있다는 관찰에 기초한다. 주된 이유들(drivers)은 다음과 같은 것으로 나타났다.
- [0025] 케톤화 반응 동안 형성된 물을 스트립(strip)하기 위하여 캐리어 가스의 이용이 요구되고; 반응물들의 농축 용액은 촉매와 잘 접촉할 필요가 있고/있거나; 합리적으로 높은 반응물 공급 온도, 및 단열 온도 강하를 잘 제어하여야 하고/하거나; 과도한 접촉 시간 및 촉매의 과장입(overloading)을 피함으로써 부반응들(side reaction s)의 억제를 달성하여야 한다.
- [0026] 잠재적인 공정 구성들은 많지만, 바람직한 대안들은 본 발명에 제시된 것들로 밝혀졌다. 에너지 소비의 관점에서, 열 교환기, 펌핑 및 압축기의 운영 비용을 최소화하기 위하여 과도한 온도 또는 압력의 변화들은 피해야 한다. 수지가 맞는 WHSV는 낮아야 하지만, 수율 목표 및 다른 경계 조건들 내에서는 최대화 되어야 한다. 공급물 온도 대 WHSV(중량 시간 공간 속도(Weight Hourly Space Velocity), 즉 질량 흐름/촉매 질량) 조합이, 수율을 적절한 수준으로 조정하는 데 핵심적인 것으로 밝혀졌다.
- [0027] 본 발명의 제 2 측면은, 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 생물학적 기원의 공급 원료를 촉매 케톤화 반응시켜, 공급 원료로부터 기유 성분들의 제조에 적합한 케톤들을 생산하기 위한 시스템과 관련되고; 시스템은, 각각이 적어도 하나의 케톤화 촉매층(G'), 가열 수단, 바람직하게는 오일 히터, 공급 원료(1')를 위한 유입 수단 및 케톤화 반응기를 빠져나가는 유출물(2', 4')을 위한 배출 수단을 포함하는 하나 이상의 케톤화 반응기들(A', B')을 포함하고; 하나 이상의 케톤화 반응기들 각각은 캐리어 가스 스트림들(5', 6')을 위한 유입 수단, CO₂를 포함하는 분리된 가스 스트림들(8', 10')을 위한 배출 수단을 포함하고; 시스템은 분리된 가스 스트림들(8', 10')에서 H₂O 증기, 미반응 지방산들(unreacted fatty acids) 및/또는 지방산 유도체들, 및/또는 휘발성 유기 화합물들로부터 CO₂ 를 분리하기 위한 하나 이상의 기액 분리기들(D', E'), 및 분리된 CO₂ 를 재순환시키고 선택적으로 압축하기 위한 수단(F')을 더 포함하고; 선택적으로, 미반응 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 액체(11')를 위한 재순환 수단 및 분리된 CO₂ (12')를 위한 배출 수단을 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 제 3 측면은, 케톤화 반응의 캐리어 가스 스트림으로서 CO₂ 를 포함하는 가스의 용도와 관련되고, CO₂ 를 포함하는 가스가 케톤화 촉매층을 각각 포함하는 하나 이상의 케톤화 반응기들 내에서 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 생물학적 기원의 공급 원료로부터 기유 성분들의 제조에 적합한 케톤들을 생산하는 촉매 케톤화 반응에서 생산되고, 가스는 케톤화 반응기를 빠져나가는 유출물로부터 분리되어 재순환된다.
- [0029] 본 발명의 제 4 측면은, 기유 또는 기유 성분들의 제조를 위한 본 발명의 방법에 의하여 수득 가능한 케톤들의 용도와 관련된다.

[0030] 또한, 지방산이 액체상인 경우, 목표 케톤에 대한 선택도가 높은 것으로, 바람직하게는 95 몰% 또는 그 이상의 범위인 것으로, 관찰되었다. 이는, 케톤화가 농축된 반응물의 존재에 의하여 선호되는(favored) 2차 반응(second order reaction)인 것에 의하여 설명될 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시 예의 모든 측면들에서 공급 원료는 적어도 부분적으로 액체상이다.

[0031] **정의들**

[0032] 지방산들(fatty acids)

[0033] 지방산(fatty acid)이라는 용어는 당업자에게 널리 공지되어 있으며, 본 명세서에서 사용된 바와 같이 말단 카르복시기(terminal carboxyl group) 및 탄화수소 사슬(carboxylic acid)로 구성된 카르복시산(carboxylic acid), 특히 지방 및 오일들에서 에스테르들(esters)로서 발생하는 카르복시산들 중 임의의 것을 특징으로 한다.

[0034] 공급 원료(feedstock)

[0035] 본 발명의 맥락에서 생물학적 기원의 공급 원료는, 에스테르들(esters), 아마이드들(amides), 알데하이드들(aldehydes), 알코올들(alcohols), 무수물들(anhydrides), 금속염들(metal salts) 또는 이의 혼합물과 같은, 지방산 유도체들 또는 유리 지방산들을 포함하는 공급 원료로서 이해되어야 하며, 지방산들은 4개 이상의 탄소 원자들을 갖고 기유 성분들의 제조에 적합하다. 식물 또는 동물 기원의 대부분의 지방산들은 짝수 개의 탄소 원자들을, 예를 들어 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 또는 22개의 탄소 원자들과 같은 6개 내지 24 개의 탄소 원자들을, 가장 빈번하게 함유하는 직쇄 화합물들이며, 일반적으로 홀수 개를 갖는 지방산들은 없거나 거의 미량만이 있다. 지방산은 포화된 것이거나 불포화된 것일 수 있다. 지방산 에스테르들은, 예를 들어 지방산 글라이세롤들(glycerols)이다. 케톤화 반응은 유리 지방산들을 필요로 하며, 저질의(degraded) 또는 저가의 생물학적 오일들은 일반적으로 트라이글라이세라이드들(triglycerides) 또는 부분 글라이세라이드들(partial glycerides)과 같은 지방산 글라이세롤들과 유리 지방산들의 혼합물들이다. 유리 지방산들 및 지방산 에스테르들의 대부분은 50 중량% 초과인 것으로, 예를 들어 70 중량% 초과, 90 중량% 초과인 것으로, 간주될 수 있다.

[0036] 재생 디젤 연료(renewable diesel fuel)

[0037] 본 발명의 맥락에서 재생 디젤 연료는, 파라핀들로 수소 처리된 생물학적 기원의 반응 지방산들(reacted fatty acids)의 케톤화 산물 또는 미반응 지방산들로부터 유도되는 것으로 이해되어야 한다. 파라핀들은 일반적으로 장쇄 탄화수소들이며, 본 발명과 관련하여 평균 탄소 사슬 길이가 적어도 7개의 원자들인 것을 의미한다.

[0038] 재생 기유(renewable base oil)

[0039] 본 발명의 맥락에서 재생 기유는, 케톤들을 형성하기 위한 생물학적 기원의 지방산들의 케톤화로부터 유도되는 것으로 이해되어야 한다. 케톤들은 일반적으로 장쇄 케톤들이며, 본 발명과 관련하여 케톤 평균 사슬 길이가 7 개 이상의 탄소 원자들인 것을 의미한다.

[0040] 기유 성분들이 탄소 ¹⁴C 동위 원소를 함유하는 경우, 이는 본원에 참조로서 병합되는 WO 2007/068799에 개시된 바와 같은 재생 기유로서의 용도를 나타낸다.

[0041] 케톤화 반응기(ketonisation reactor)

[0042] 케톤화 반응기는, 케톤화 반응이 케톤화 촉매의 고정된 층(fixed bed)을 통해 수행되는 연속 작동식(continuously operated) 압력 용기이다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 3개의 케톤화 반응기들, 2개의 기액 분리기들 및 압축기를 포함하는 본 발명에 따라 케톤들을 생산하기 위한 시스템의 블록도를 도시한다.

도 2는 2개의 케톤화 반응기들, 2개의 기액 분리기들 및 압축기를 포함하는 본 발명에 따라 케톤들을 생산하기 위한 시스템의 블록도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본 발명의 실시 예들을 설명함에 있어 명확성을 위하여 특정 용어가 이용될 것이다. 그러나, 본 발명은 그렇게

선택된 특정 용어들에 한정되는 것으로 의도되지 않으며, 각각의 특정 용어는 유사한 목적을 달성하기 위하여 유사한 방식으로 작용하는 모든 기술적인 균등물들을 포함하는 것으로 이해된다.

- [0045] 본 발명의 실시 예들을 설명할 때, 모든 가능한 실시 예들의 조합들 및 치환들이 명시적으로 설명되지는 않았다. 그럼에도 불구하고, 단지 특정한 수단들이 서로 상이한 종속 청구항들에서 인용되거나 상이한 실시 예들에서 설명된다는 사실만으로, 이러한 수단들의 조합이 유리하게 이용될 수 없다는 것을 나타내지는 않는다. 본 발명은 설명된 실시 예들의 모든 가능한 조합들 및 치환들을 예상한다.
- [0046] 본 명세서의 용어들 "포함하는" 및 "포함한다"는, 모든 예들에서 발명자들이 용어들 "구성되는" 및 "구성된다"로 각각 선택적으로 치환할 수 있는 것으로 의도된다.
- [0047] 기유 또는 디젤 연료 성분들의 제조에 적합한 케톤들이란 지방산 함유 공급물로부터 생산된 케톤들을 의미하며, 여기서 지방산 탄소 사슬 길이는 4개 이상의 탄소 원자들, 바람직하게는 적어도 6개의 탄소 원자들이고, 케톤화되는 경우 그 길이가 적어도 7개의 탄소 원자들, 바람직하게는 적어도 11개의 탄소 원자들을 포함하는 케톤을 초래한다. 이러한 탄화수소들은, 보다 적은 탄소 개수 범위, 일반적으로 C7 내지 C20을 갖는 디젤 연료 성분들; 및 보다 높은 탄소 개수 범위, 예를 들어 C11 이상을 갖는 기유 성분들의 제조에 적합하다.
- [0048] 본 발명의 제 1 측면
- [0049] 본 발명에 따라 이용되는 공급 원료는 생물학적 기원의 것이며, 지방산들 및/또는 지방산 유도체들, 예를 들어, 에스테르들, 아마이드들, 알데하이드들, 알코올들, 무수물들, 금속염들 또는 이의 혼합물을 포함한다. 지방산은 포화된 것 또는 불포화된 것일 수 있고, 유도체들은 예를 들어 모노-(mono-), 다이-(di), 및 트라이(tri)글라이세라이드들로부터 선택된 글라이세롤들을 포함하는 지방산 에스테르들, 지방산 아마이드들 및 지방산 알코올들일 수 있다.
- [0050] 생물학적 기원의 공급 원료는 예를 들어,
- [0051] i) 임의의 종류의 지방들, 임의의 종류의 왁스들, 식물성 지방들, 식물성 오일들, 식물성 왁스들; 동물성 지방들, 동물성 오일들, 동물성 왁스들; 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들, 및
- [0052] ii) 가수 분해, 에스테르 교환반응(transesterification), 또는 열 분해에 의하여 식물성 지방들, 식물성 오일들, 식물성 왁스들; 동물성 지방들, 동물성 오일들, 동물성 왁스들; 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들, 및 이의 혼합물들로부터 수득된 지방산들 또는 유리 지방산들, 및
- [0053] iii) 에스테르 교환반응에 의하여 식물성 지방들, 식물성 오일들, 식물성 왁스들; 동물성 지방들, 동물성 오일들, 동물성 왁스들; 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들, 및 이의 혼합물들로부터 수득된 에스테르들, 및
- [0054] iv) 비누화(saponification)에 의하여 식물성 지방들, 식물성 오일들, 식물성 왁스들; 동물성 지방들, 동물성 오일들, 동물성 왁스들; 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들, 및 이의 혼합물들로부터 수득된 지방산들의 금속염들, 및
- [0055] v) 식물성 지방들, 식물성 오일들, 식물성 왁스들; 동물성 지방들, 동물성 오일들, 동물성 왁스들; 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들, 및 이의 혼합물들로부터의 지방산들의 무수물들, 및
- [0056] vi) 식물, 동물, 및 어류 기원의 유리 지방산들을 알코올들로 에스테르화하여 수득된 에스테르들, 및
- [0057] vii) 식물성 지방들, 식물성 오일들, 식물성 왁스들; 동물성 지방들, 동물성 오일들, 동물성 왁스들; 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들, 및 이의 혼합물들로부터의 지방산들의 환원 산물들(reduction products)로서 수득된 지방 알코올들(fatty alcohols) 또는 알데하이드들, 및
- [0058] viii) 재순환된(recycled) 식품 등급의 지방들 및 오일들, 그리고 유전 공학에 의하여 수득된 지방들, 오일들 및 왁스들,
- [0059] ix) 다이올들(diols), 하이드록시케톤들(hydroxyketones), 하이드록시알데하이드들(hydroxyaldehydes), 하이드록시카르복시산들(hydroxycarboxylic acids), 및 상응하는 2-(di-)관능 또는 다관능(multifunctional) 황 화합물들, 상응하는 2-관능 또는 다관능 질소 화합물들을 포함하는 다이카르복시산들(dicarboxylic acids) 또는 폴리올들(polyols),
- [0060] x) 조류(algae)로부터 유도된 화합물들,

- [0061] xi) 전술한 생물학적 기원의 공급물들의 혼합물들
- [0062] 로부터 선택될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 이러한 측면의 제 1 실시 예에서, 공급 원료는 적어도 부분적으로 액체상이다. 바람직하게는, 공급 원료는 액체상으로 적어도 60 중량%, 액체상으로 바람직하게는 적어도 65 중량%, 더 바람직하게는 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량%, 적어도 80 중량%, 또는 적어도 90 중량% 이고, 가장 바람직하게는 액체상으로 100 중량% 이다.
- [0064] 제 2 실시 예에서, 생물학적 기원의 공급 원료는, 포화 유리 지방산들 및/또는 포화 지방산 유도체들, 예를 들어 에스테르들, 아마이드들, 알데하이드들, 알코올들, 무수물들, 금속염들, 또는 이의 혼합물, 바람직하게는 지방산 글라이세롤들을 포함할 수 있다.
- [0065] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, 생물학적 기원의 공급 원료는, C₄ 내지 C₂₄의 평균 탄소 사슬 길이를 갖는, 바람직하게는 C₆ 내지 C₂₄의 평균 탄소 사슬 길이를 갖는, 포화 유리 지방산들 및/또는 포화 지방산 에스테르들을 포함할 수 있다.
- [0066] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, 케톤화 반응에서 케톤화 촉매층은 금속 산화물 촉매인 케톤화 촉매를 포함할 수 있다. 전형적인 금속들로는, Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi 및 희토류 금속들이 있다. 바람직하게는, 금속들은 Ti, Mn, Mg, Ca, 및 Zr 함유 금속 산화물 촉매 중 하나 이상으로 이루어진 목록으로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 케톤화 촉매는 Ti 함유 금속 산화물 촉매이다. 금속 산화물들은 지지체 상에 있을 수 있다. 전형적인 지지체들로는 라테라이트(laterite), 보크 사이트(bauxite), 이산화 타이타늄(titanium dioxide), 실리카(silica) 및/또는 산화 알루미늄(aluminium oxide)이 있다.
- [0067] 케톤화 반응기들 내부의 촉매층들에서 케톤화 성능을 설계하고 제어함에 있어, 제어하여야 할 가장 중요한 파라미터들은 WHSV, 즉 촉매 장입(loading), 및 공급 원료 온도이다.
- [0068] 따라서, 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, 특히 공급물의 탄소 개수가 6개 이상인 경우에, 공급 원료의 온도는 적어도 330 °C, 바람직하게는 적어도 340 °C, 더 바람직하게는 적어도 350 °C, 가장 바람직하게는 적어도 355 °C, 및 가장 바람직한 360 °C 내지 365 °C 로서 선택될 수 있다.
- [0069] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, 액체 공급물 유량(liquid feed flow rate) WHSV는 0.1 내지 10 h⁻¹, 바람직하게는 0.2 내지 5 h⁻¹, 더 바람직하게는 0.3 내지 3 h⁻¹, 가장 바람직하게는 0.5 내지 1 h⁻¹ 로 선택될 수 있다.
- [0070] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, 케톤화 반응기 내의 압력은 적어도 1000 kPa, 바람직하게는 적어도 1200 kPa, 더 바람직하게는 적어도 1300 kPa, 더욱 더 바람직하게는 적어도 1500 kPa, 가장 바람직하게는 적어도 2000 kPa, 또는 가장 바람직한 적어도 2500 kPa 로서 선택될 수 있다. 압력이 500 내지 5000 kPa 인 경우, 산의 대부분은 액체 형태(liquid form)이다. 기유 형성을 향상시키기 위한 압력은 바람직하게는 1500 내지 2000 bar 이고, 디젤 연료 성분에 대하여는 1000 내지 5000 kPa 의 압력이 적용 가능하다.
- [0071] 전술한 실시 예들 중 어느 하나의 특정 실시 예에서, 케톤화 반응은 각각이 케톤화 촉매층을 포함하는 2개 이상의 반응기들을 직렬로 포함하는 시스템에서 수행되며, 공급 원료가 CO₂ 를 포함하는 제 1 캐리어 가스 스트림과 함께 제 1 케톤화 반응기 내부로 유입되고; 그리고 CO₂ 를 포함하는 가스가 제 1 케톤화 반응기를 빠져나가는 유출물로부터 분리됨에 따라, 유출물이 CO₂ 를 포함하는 제 2 캐리어 가스 스트림과 함께 제 2 케톤화 반응기 내부로 유입되고; 그리고 시스템이 3개 이상의 케톤화 반응기들을 포함하는 경우, CO₂ 를 포함하는 가스가 각각의 케톤화 반응기를 빠져나가는 유출물로부터 분리되어 탈기된(degassed) 유출물을 남기고, 이후 탈기된 유출물이 CO₂ 를 포함하는 추가적인 캐리어 가스 스트림과 함께 후속하는 케톤화 반응기 내부로 유입되고; CO₂ 를 포함하는 가스가 최종 케톤화 반응기를 빠져나가는 유출물로부터 분리됨에 따라, 케톤들을 포함하는 유출물이 회수(recovery)를 위하여 이용되고; 그리고 CO₂ 를 포함하는 분리된 가스 스트림들이 재순환되어 케톤화 반응기(들) 중 하나 이상에서 캐리어 가스 스트림으로서 이용되는 것을 더 포함한다.
- [0072] 케톤화 반응기들이 직렬로 배열되는 이러한 실시 예에서, 제 1 케톤화 반응기에 후속하는 각각의 케톤화 반응기

내의 압력은 선행하는 케톤화 반응기 내의 압력보다 낮게 조정될 수 있다. 감소하는 일련의 압력들을 선택함으로써, 액체 스트림은 펌핑 없이 압력 차이에 의하여 흘러보내질 수 있다.

- [0073] 케톤화 반응기들이 직렬로 배열되는 이러한 실시 예에서, 제 1 케톤화 반응기에 후속하는 각각의 케톤화 반응기 내의 촉매층에서의 촉매 장입은 제 1 케톤화 반응기에서의 촉매 장입보다 많으며, 바람직하게는 적어도 50 % 더 많다.
- [0074] 이러한 구성은 케톤화의 단일 온도 감소를 제어하는 데 도움이 되고, 더 비용 효율적인 작동을 하게 한다. 촉매 장입은, 예를 들어 3개의 반응기들이 직렬로 포함되는 경우, 바람직하게는 제 2 반응기에서 적어도 10 % 더 많고/덜거나 제 3 반응기에서 적어도 50 % 더 많다.
- [0075] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, 케톤화 시스템은 적어도 2개의 케톤화 반응기들을 포함할 수 있고, 케톤화 반응기를 빠져나와 CO₂ 를 포함하는 가스로부터 분리된 유출물은 후속하는 케톤화 반응기의 내부로 유입되기 전에 가열될 수 있다.
- [0076] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, CO₂ 를 포함하는 분리된 가스 스트림들은 재순환되기 전에 정제될 수 있고, 미반응 지방산들, 지방산 유도체들 및 휘발성 유기 화합물들로부터 CO₂ 및 H₂O 증기를 분리하는 단계, 및/또는 폐수로부터 적어도 98 % 순수한, 바람직하게는 99 % 순수한 CO₂, 더 바람직하게는 99.5 %, 가장 바람직하게는 99.9 % 순수한 CO₂ 와 같은 실질적으로 순수한 CO₂ 를 분리하는 단계를 포함하는 분리 공정에서 회수될 수 있으며, 미반응 지방산들 및 지방산 유도체들은 선택적으로 케톤화 반응기로 재순환될 수 있다.
- [0077] 반응기로의 재공급 이전에 CO₂ 를 정제하면, 가스가 건조해지고, 케톤화 반응 속도가 향상되며, 재순환 루프에서의 다른 경질 산물들(light products)의 농축을 피하는 데 도움이 된다.
- [0078] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, CO₂ 를 포함하는 분리된 가스는 예를 들어 냉각에 의하여 정제될 수 있고, 선택적으로 추가적으로 정제될 수 있으며/있거나, 회수된 정제된 가스는 케톤화 반응기로의 재순환 이전에 건조될 수 있다.
- [0079] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, 실질적으로 순수한 CO₂ 는 케톤화 반응기로의 재순환 이전에, 선택적으로 가열 하에서, 회수되고 압축될 수 있다.
- [0080] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, 냉각에 의하여 생성된 열은 실질적으로 순수한 CO₂ 의 가열하에서 압축에 이용될 수 있다.
- [0081] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, 방법은 수소첨가탈산소화 단계, 선택적인 이성질화 단계, 및 선택적인 수소첨가마무리(hydrofinishing) 단계를 더 포함할 수 있다. 수소첨가탈산소화 단계는 기유 성분들이 생산되어야 하는 경우 필요할 수 있다.
- [0082] 수소첨가탈산소화(hydrodeoxygenation) 및 이성질화(isomerisation)
- [0083] 수소첨가탈산소화 단계 및 이성질화 단계는, 적용될 경우, 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있다. 산물은 재생 기유를 포함하는 탈산소화되고 선택적으로 이성질화된 기유 스트림이다.
- [0084] 수소첨가탈산소화 반응은 수소 가스의 존재하에서 수행되고, 예를 들어 알루미나(alumina) 지지체, 제올라이트(zeolite) 지지체 또는 혼합 지지체와 같은 지지체 상의 수소첨가탈산소화 촉매, 예를 들어 CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo 의 존재 하에서 수행될 수 있다. 수소첨가탈산소화 단계는, 예를 들어 250 내지 400 °C 범위의 온도에서, 및 20 내지 80 barg 범위의 압력, 0.5 내지 3 h⁻¹ 범위의 WHSV, 및 350 내지 900 nl/l 의 H₂/오일 비율에서, 선택적으로 알루미나 지지체 상의, NiMo 와 같은 촉매를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0085] 수소첨가탈산소화 단계의 산물은 수소 및 이성질화 촉매(isomerization catalyst)의 존재 하에서 이성질화 단계를 거칠 수 있다. 이성질화 촉매는, 예를 들어 Pt-SAPO 또는 Pt-ZSM-촉매 또는 NiW 와 같은 귀금속 이작용성(bifunctional) 촉매일 수 있다. 이성질화 단계는, 예를 들어 250 내지 400 °C 의 온도 및 10 내지 60 barg 의 압력에서 수행될 수 있다. 이성질화 단계는, 예를 들어 250 내지 400 °C 의 온도, 10 내지 60 barg 의 압력, 0.5 내지 3 h⁻¹의 WHSV, 및 100 내지 800 nl/l 의 H₂/오일 비율에서 수행될 수 있다.
- [0086] 수소첨가탈산소화 및 수소첨가이성질화(hydroisomerisation) 단계는 동일한 촉매층에 상에서 단일 단계로 수행

될 수 있으며, 이러한 결합된 단계를 위한 단일 촉매, 예를 들어 알루미늄 상의 NiMo와 같은 지지체 상의 Mo 촉매와 혼합된 Pt/SAPO와 같은 NiW, 또는 Pt 촉매를 이용하여 수행될 수 있다.

[0087] 수소첨가마무리(hydrofinishing)

[0088] 수소첨가마무리 단계에서, 적용될 경우, 산물은 추가적인 수소화 단계에 의하여 안정화될 수 있다. 수소첨가마무리 단계는 산물을 안정화시키기 위하여 적용될 수 있으며, 예를 들어 케톤화 반응 및 이에 후속하는 선택적인 수소첨가탈산소화 및 이성질화 단계 이후에 존재하는 방향족 화합물들 또는 이중 결합들의 수소화를 수반한다. 수소첨가마무리 단계는 300 °C 이하의 온도, 및 100 내지 200 barg 의 압력에서 수행될 수 있다. WHSV는 예를 들어 0.5 내지 3.0 h⁻¹이고, H₂/오일 비율은 예를 들어 100 내지 500 nl/l 일 수 있다.

[0089] 본 발명의 제 2 측면

[0090] 본 발명의 이러한 측면의 제 1 실시 예에서, 분리된 CO₂ 를 실질적으로 순수한 CO₂ 가스로, 바람직하게는 적어도 98 % 순수한, 더 바람직하게는 99 % 순수한, 더욱 더 바람직하게는 99.5 % 순수한, 가장 바람직하게는 99.9 % 순수한 CO₂ 로 정제하기 위한 수단을 더 포함할 수 있다.

[0091] 제 2 실시 예에서, 본 발명에 따른 시스템은 2개, 3개 또는 4개의 케톤화 반응기들을, 바람직하게는 직렬로, 포함할 수 있다.

[0092] 이러한 실시 예들 중 어느 하나에서, 시스템은, 각각이 하나 이상의 케톤화 촉매층(들)(G), 가열 수단, 공급 원료(1)를 위한 유입 수단 및 케톤화 반응기를 빠져나가는 유출물(2, 3, 4)을 위한 배출 수단을 포함하는 3개의 케톤화 반응기들(A, B, C)을, 바람직하게는 직렬로, 포함할 수 있고; 3개의 케톤화 반응기들 각각은 캐리어 가스 스트림(5, 6, 7)을 위한 유입 수단, CO₂ 를 포함하는 분리된 가스 스트림들(8, 9, 10)을 위한 배출 수단을 더 포함할 수 있고; 여기서, 시스템은 분리된 가스 스트림들(8, 9, 10)에서 H₂O 증기, 미반응 지방산들 및/또는 지방산 유도체들, 및/또는 휘발성 유기 화합물들로부터 CO₂ 를 분리하기 위한 하나 이상의 기액 분리기들(D, E), 및 분리된 CO₂ 를 재순환시키고 선택적으로 압축하기 위한 수단(F)을 더 포함할 수 있고; 선택적으로, 미반응 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 액체(11)를 위한 재순환 수단 및 분리된 CO₂ (12)를 위한 배출 수단을 포함할 수 있다.

[0093] 이러한 실시 예들 중 어느 하나에서, 하나 이상의 케톤화 반응기(들)은 살수층(trickle bed) 반응기일 수 있다.

[0094] 이러한 실시 예들 중 어느 하나에서, 시스템은 CO₂ 를 포함하는 가스의 정제를 위한 수단, 예를 들어 휘발성 유기 화합물들로부터 CO₂ 및/또는 H₂O 증기를 분리하기 위한 수단을 더 포함할 수 있다.

[0095] 본 발명의 제 3 측면

[0096] 이러한 측면의 제 1 실시 예에서, CO₂ 를 포함하는 가스를 캐리어 가스 스트림으로서 이용하는 것은, 케톤화 촉매층을 포함하는 케톤화 반응기 내에서 가스 흐름을 향상시키는 효과를 가지며, 여기서 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 생물학적 기원의 공급 원료는 케톤화 반응을 거친다. "향상"은 반응 영역 전체에 걸쳐 더욱 균일한 가스 흐름 패턴이 가능함을 의미한다. 반응기는 반응기 유입구 내에 존재하는 액체 공급 원료상(liquid feedstock phase) 및 CO₂ 재순환 가스를 모두 가지기 때문에, 반응기를 통하는 지속적인 가스 흐름이 있을 것이다. 이는, 반응 동안 가스가 발생하는 단일상(single phase) 반응기에서 일반적으로 발생하는 농도 기울기들의 불균형적 분포를 방지할 것이다.

[0097] 이러한 측면의 제 2 실시 예에서, 재순환 이전에, CO₂ 를 포함하는 분리된 가스는 H₂O 증기 및/또는 휘발성 유기 화합물들로부터 CO₂ 가 분리되는 단계 및 폐수로부터 실질적으로 순수한 CO₂ 로서 분리되는 선택적인 단계를 포함하는 분리 공정에서 정제되고 회수되었다. CO₂ 의 일부는 재순환 이전에 산물로서 회수될 수 있다. 이 CO₂ 는 매우 순수하다.

[0098] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, CO₂ 를 포함하는 분리된 가스는, 예를 들어 냉각에 의하여 정제되었고, 선택적으로 추가적인 정제를 거쳤으며/거쳤거나 회수된 정제된 가스는 케톤화 반응기로의 재순환 이전에 건조되었다.

[0099] 전술한 실시 예들 중 어느 하나에서, 실질적으로 순수한 CO₂는 케톤화 반응기로 재순환되기 이전에, 선택적으로 가열 하에서, 회수되고 압축되었다.

[0100] 본 발명의 제 4 측면

[0101] 본 발명의 제 4 측면은, 기유 성분들의 제조를 위한 또는 기유 성분들의 생산을 위한 중간 재료들을 위한 본 발명의 방법에 의하여 수득 가능한 케톤들의 용도에 관한 것이다.

[0102] 기유들은 또한 윤활유들, 모터 오일 및 금속 처리 유체들을 포함하는 산물들을 제조하는 데 이용될 수 있다.

[0103] 기유는 그 최종 산물들 또는 응용의 많은 파라미터들, 예를 들어 점도, 산화 안정성, 휘발성, 유동점과 같은 냉간 흐름 특성들(cold flow properties), 및 점도 지수에 영향을 미친다.

[0104] 본 발명에 따라 수득된 케톤들로부터 제조될 수 있는 기유들은, 기유들을 5개의 주요 그룹들로 구분한 미국 석유 협회(American Petroleum Institute; API)의 그룹 III의 요건을 충족시킬 수 있다. 그룹 I 내지 III은 다양한 품질들의 석유(petroleum) 기유이다.

표 1

표 1	API 기저 원료(base stock) 카테고리들			
그룹	황, 중량%		포화도, %	점도 지수(VI)
I	0.03 초과	및/또는	90 미만	90 내지 119
II	0.03 이하	및	90 이상	80 내지 119
III	0.03 이하	및	90 이상	120 이상
IV	합성 폴리-알파-올레핀들(Synthetic poly-alpha-olefins; PAOs)			
V	그룹 I 내지 IV 이외의 기타 유형의 기유			

[0106] 본 발명의 예시적인 실시 예들이 이제 도면들을 참조하여 설명된다.

[0107] 도 1은 3개의 케톤화 반응기들, 2개의 기액 분리기들 및 압축기를 포함하는 본 발명에 따라 케톤들을 생산하기 위한 시스템의 블록도를 도시한다.

[0108] 도 2는 2개의 케톤화 반응기들, 2개의 기액 분리기들 및 압축기를 포함하는 본 발명에 따라 케톤들을 생산하기 위한 시스템의 블록도를 도시한다.

[0109] 도 1

[0110] 기구:

[0111] A: 반응기

[0112] B: 반응기

[0113] C: 반응기

[0114] D: 기액 분리기

[0115] E: 기액 분리기

[0116] F: 압축기

[0117] G: 케톤화 촉매층

[0118] 스트림들:

[0119] 1: 반응기(A)로의 지방산 공급 원료

[0120] 2: 반응기(A)로부터의 액체

[0121] 3: 반응기(B)로부터의 액체

[0122] 4: 반응기(C)로부터의 액체

[0123] 5: 반응기(A)로의 CO₂

- [0124] 6: 반응기(B)로의 CO₂
- [0125] 7: 반응기(C)로의 CO₂
- [0126] 8: 반응기(A)로부터의 가스
- [0127] 9: 반응기(B)로부터의 가스
- [0128] 10: 반응기(C)로부터의 가스
- [0129] 11: 기액 분리기(D)로부터의 액체
- [0130] 12: 산물 CO₂
- [0131] 적어도 부분적으로 액체 형태이고 평균 사슬 길이 C_n (n 은 4 이상)을 갖는 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 지방산 공급 원료(1)가 케톤화 시스템에서 처리되며, 케톤화 반응은 3개의 반응기들(A, B, C)을 직렬로 포함하는 촉매층 시스템에서 수행된다. 케톤화 촉매층들(G)은 Ti 함유 금속 산화물 촉매와 같은 적절한 케톤화 촉매를 포함한다. 제 1 반응기(A)에 소정량의 촉매가 장입되고, 제 2 반응기(B)에 반응기(A)보다 많은 양의 촉매가 장입되며, 제 3 반응기(C)에 반응기(B)보다 많은 양의 촉매가 장입된다.
- [0132] 반응 온도는 모든 반응기들(A, B, C)에서 동일하며, 예를 들어 330 내지 365 °C 이다. 공급 원료(1) 및 중간 액체 스트림들(2, 3)의 가열은, 예를 들어 오일 히터를 이용하여 수행될 수 있다. 3개의 반응기들(A, B, C)의 유입구 압력(inlet pressure)은 공급물이 3개의 반응기들을 통과함에 따라 감소하며, 따라서 반응기(A)의 압력은 반응기(B)의 유입구 압력보다 높고, 반응기(B)의 압력은 반응기(C)의 유입구 압력보다 높으며, 반응기들의 유입구 압력들은 예를 들어 적어도 1000 kPa일 수 있다.
- [0133] 케톤화의 목표 산물들은 평균 사슬 길이 C_{2n-1} 를 갖는 케톤들이다.
- [0134] 공급 원료(1)가 유입 수단에 의하여 적절한 액체 공급물 유량으로 반응기(A)로 인도된다. 동시에 CO₂ 의 흐름(5)이 캐리어 가스로서 반응기(A)로 인도된다.
- [0135] 반응기(A)를 떠나는 유출물(2)은 케톤화 반응에 의하여 생산된 케톤들, 및 CO₂ 를 포함한다. CO₂ 는 유출물(2)로부터 분리되고 회수되어, 가스 스트림(8)으로서 제 1 기액 분리기(D)로 인도된다.
- [0136] CO₂ 가 없는 유출물(2)의 나머지 부분은 반응기(B)로 인도되고, 동시에 CO₂ 의 흐름(6)이 캐리어 가스로서 반응기(B)로 인도된다. 반응기(B)를 떠나는 유출물(3) 또한 케톤화 반응에 의하여 생산된 케톤들, 및 CO₂ 를 포함한다. CO₂ 는 액체(2)에 대하여 설명한 바와 같이 유출물(3)로부터 분리되고 회수되어, 가스 스트림(9)으로서 제 1 기액 분리기(D)로 인도된다.
- [0137] 최종적으로, CO₂ 및 케톤화 반응에 의하여 생산된 케톤들을 포함하는, 반응기(C)를 떠나는 유출물(4)이 수득된다. CO₂ 는 유출물(2)에 대하여 설명한 바와 같이 유출물(4)로부터 분리되고 회수되어 가스 스트림(10)으로서 기액 분리기(D)로 인도된다. 유출물(4)로부터 가스 스트림(10)을 분리하면, 회수 및 추가적인 처리를 위한 목표 케톤들이 남는다.
- [0138] 반응기 유출물들(2, 3, 4)로부터 회수된 각각의 가스 스트림(8, 9, 10)은 냉각되고 기액 분리기(D)로 인도된다. 기액 분리기(D)에서의 분리는 CO₂ 및 H₂O 증기를 포함하는 가스 흐름을 남기고, 이 가스 흐름은 제 2 분리기(E)로 인도된다. CO₂ 는 분리기(E)에서 회수되고 실질적으로 순수한 CO₂ 스트림(12)으로 정제된다. 이후, CO₂ 스트림(12)은, 반응기들(A, B, C) 중 하나에서 이용될 캐리어 가스 스트림으로서 이용되기 이전에, 압축기(F)에서 압축된다. 분리기(E)로부터의 액체 스트림들은 물, 및 디젤에 적합한 별도의 미량의 유기 화합물들의 스트림을 포함하였다.
- [0139] 가스 스트림들(8, 9, 10)의 냉각에 의하여 방출되는 열은 압축된 CO₂ 의 재가열에 부분적으로 이용된다.
- [0140] 도 2
- [0141] 기구:
- [0142] A': 반응기

- [0143] B': 반응기
- [0144] D': 기액 분리기
- [0145] E': 기액 분리기
- [0146] F': 압축기
- [0147] G': 촉매층
- [0148] 스트림들:
- [0149] 1': 반응기(A')로의 지방산 공급 원료
- [0150] 2': 반응기(A')로부터의 액체
- [0151] 4': 반응기(B')로부터의 액체
- [0152] 5': 반응기(A')로의 CO₂
- [0153] 6': 반응기(B')로의 CO₂
- [0154] 8': 반응기(A')로부터의 가스
- [0155] 10': 반응기(B')로부터의 가스
- [0156] 11': 기액 분리기(D')로부터의 액체
- [0157] 12': 산물 CO₂
- [0158] 적어도 부분적으로 액체 형태이고 평균 사슬 길이 C_n (n 은 4 이상)을 갖는 지방산들 및/또는 지방산 유도체들을 포함하는 지방산 공급 원료(1')가 케톤화 시스템에서 처리되며, 케톤화 반응은 2개의 반응기들(A', B')을 직렬로 포함하는 촉매층 시스템에서 수행된다. 케톤화 촉매층들(G')은 적절한 케톤화 촉매를 포함한다. 제 1 반응기(A')에 소정량의 촉매가 장입되고, 제 2 반응기(B')에 반응기(A')보다 많은 양의 촉매가 장입된다.
- [0159] 반응 온도는 모든 반응기들(A', B')에서 동일하며, 예를 들어 330 내지 365 °C 이다. 공급 원료(1) 및 중간 액체 스트림(2')의 가열은, 예를 들어 오일 히터를 이용하여 수행될 수 있다. 반응기들(A', B')의 유입구 압력은 공급물이 2개의 반응기들을 통과함에 따라 감소하며, 따라서 반응기(A')의 압력은 반응기(B')의 유입구 압력보다 높고, 반응기들의 유입구 압력들은 예를 들어 적어도 1000 kPa일 수 있다.
- [0160] 케톤화의 목표 산물들은 평균 사슬 길이 C_{2n-1} 를 갖는 케톤들이다.
- [0161] 지방산 공급 원료(1')가 유입 수단에 의하여 적절한 액체 공급물 유량으로 반응기(A')로 인도된다. 동시에 CO₂의 흐름(4)이 캐리어 가스로서 반응기(A')로 인도된다.
- [0162] 반응기(A')를 떠나는 유출물(2')은 케톤화 반응에 의하여 생산된 케톤들, 및 CO₂ 를 포함한다. CO₂ 는 유출물(2')로부터 분리되고 회수되어, 가스 스트림(8')으로서 제 1 기액 분리기(D')로 인도된다.
- [0163] CO₂ 가 없는 유출물(2')의 나머지 부분은 반응기(B')로 인도되고, 동시에 CO₂ 의 흐름(6')이 캐리어 가스로서 반응기(B')로 인도된다. 반응기(B')를 떠나는 유출물(4') 또한 케톤화 반응에 의하여 생산된 케톤들, 및 CO₂ 를 포함한다. CO₂ 는 액체(2')에 대하여 설명한 바와 같이 유출물(4')로부터 분리되고 회수되어, 가스 스트림(10')으로서 기액 분리기(D')로 인도된다. 유출물(4')로부터 가스 스트림(10')을 분리하면, 회수 및 추가적인 처리를 위한 목표 케톤들이 남는다.
- [0164] 반응기 유출물들(2', 4')로부터 회수된 각각의 가스 스트림(8', 10')은 냉각되고 기액 분리기(D')로 인도된다. 기액 분리기(D')에서의 분리는 CO₂ 및 H₂O 를 포함하는 가스 흐름을 남기고, 이 가스 흐름은 제 2 분리기(E')로 인도된다. CO₂ 는 분리기(E')에서 회수되고 실질적으로 순수한 CO₂ 스트림(12')으로 정제된다. 이후, CO₂ 스트림(12')은, 반응기들(A', B') 중 하나에서 이용될 캐리어 가스 스트림으로서 이용되기 이전에, 압축기(F')에서 압축된다.

- [0165] 가스 스트림들(8, 10')의 냉각에 의하여 방출되는 열은 압축된 CO₂의 재가열에 부분적으로 이용된다.
- [0166] **예제들**
- [0167] 예제 1 (도 1)
- [0168] 팔미트산(palmitic acid)의 순수한 C₁₆ 분획(fraction)이, 3개의 반응기들(A, B, C)을 직렬로 포함하는 살수층 시스템에서 반응이 수행되는 설계에서, 공급 원료로서 이용되었다. 케톤화 촉매층들(G)은 K₂O/TiO₂ 촉매를 포함하였고, 제 1 반응기에 13,000 kg 이, 제 2 반응기에 14,000 kg 이, 제 3 반응기에 22,000 kg 이 장입되었다.
- [0169] C₁₆ 산들의 케톤화의 목표 산물은 C₃₁-케톤들이다.
- [0170] 공급 온도는 모든 반응기들(A, B, C)에서 350 °C 였다. 3개의 반응기들의 유입구 압력은, 제 1 반응기(A)에서 1700 kPa, 제 2 반응기(B)에서 1500 kPa, 제 3 반응기(C)에서 1300 kPa 였다.
- [0171] 팔미트산 공급 원료(1)는 유입 수단에 의하여 제 1 반응기(A)로 인도되었다.
- [0172] 액체 공급물 유량은 20,000 kg/h 였다. CO₂ 흐름(5, 6, 7)은 15,000 kg/h 였다.
- [0173] 팔미트산의 기준 비등점은 약 351 °C 이고, 최소 공정 압력으로서 1000 kPa 이 고려되었다.
- [0174] CO₂가 캐리어 가스로서 사용되었고, 유입 캐리어 가스 스트림들(5, 6, 7)로서 반응기들(A, B, C) 각각으로 인도되었다. 각각의 반응기에서 케톤화 반응에 의하여 생산된 CO₂는 각각의 반응기로부터의 유출물들(2, 3, 4)로부터 분리되고 회수되었고, 가스 스트림들(8, 9, 10)로서 기액 분리기들(D, E)로 인도되었다. 제 1 분리기(D)에서 CO₂ 및 H₂O 증기들이 주로 미반응 공급 원료로 남아있는 액체 유기물들로부터 분리되었고, 이 분리기에서 분리된 액체(11)는 제 3 반응기(C)로 재순환되었다. 분리기(D)로부터의 가스 스트림은 제 2 분리기(E)로 인도되었고, CO₂가 회수되어 실질적으로 순수한 CO₂ 스트림으로 정제되었고 반응기들(A, B, C) 각각에서 이용될 캐리어 가스 스트림으로서 이용되기 이전에 압축기(F)에서 압축되었다. 분리기(E)로부터의 액체 스트림들은 물, 및 디젤에 적합한 별도의 미량의 유기 화합물들의 스트림을 포함하였다. 분리기(E)를 빠져나가는 순수한 CO₂의 대부분은 압축기로 인도된 반면, CO₂의 일부(케톤화의 부산물로서 생산된 양과 동일함)는 실질적으로 순수한 CO₂ 산물로 나뉘어졌다(cleaved).
- [0175] 공급 원료(1) 및 중간 액체 스트림들(2, 3)이 오일 히터를 이용하여 350 °C 의 작동 온도로 가열되었다. 가스 스트림들(8, 9, 10)이 제 1 분리기(D)에서의 분리에 앞서 272 °C 로 냉각되었고, 방출된 열은 압축된 CO₂의 재가열에 부분적으로 이용되었다. 이러한 스트림들을 위해 추가적인 가열 및 냉각이 또한 요구되었고, 가스 스트림들의 추가적인 냉각을 위하여 200 °C 에서 작동하는 공냉식 쿨러(cooler)로서 구현되었다. 2개의 분리기들(D, E) 사이의 추가적인 냉각을 위하여, 40 °C 에서 작동하는 수냉식 쿨러가 이용되었다.
- [0176] 예제 2
- [0177] 수율(yield) 및 질량 흐름(mass flow)
- [0178] 케톤화 반응은 높은 수율과 높은 선택도로 C₃₁을 제공하였다. 결과들을 표 2에 나타내었다.

표 2

[0179]

표 2: 수율 및 질량 흐름	
액체 산물	
공급 원료 지방산의 물 전환	99%
C ₃₁ 케톤으로의 물 선택도	93%
팔미트산으로부터의 C ₃₁ 케톤의 중량 기반 수율(이론치 87.9%)	82% (이론적 수율의 93%)
기유 전구체들의 중량 기반 수율 (C ₃₁ 케톤, 기타 케톤들, 무거운 물질들)	85%
팔미트산으로부터의 디젤 전구체들의 중량 기반 수율	2%
기유 전구체들 내의 무거운 물질들의 질량 비율	3.8%
기유 전구체들의 총 질량 흐름 kg/h	17,040

재순환으로부터 분리된 CO₂ 산물	
질량 흐름 kg/h (12)	1,710
CO ₂ 의 순도	99.99%
제 2 분리기(E)로부터의 유기 부산물 스트림(organic side stream)	
질량 흐름 kg/h	190
디젤 전구체들의 중량 분율	92%
제 2 분리기(E)로부터의 폐수	
질량 흐름 kg/h	690
물의 순도	100%

[0180] 이 결과는 목표 케톤을 고수율로 얻는 케톤화 공정이 구현될 수 있음을 보여준다. 이 예는 직렬의 3개의 살수층 반응기들, 물의 스트리핑(striping) 및 반응기들(A, B) 이후의 액체 중간 산물 스트림의 재가열을 포함한다. 총 기류 전구체 수율은 이론치 87.9 % 의 85 중량% 이다. 유일한 부산물들은 미량의 디젤 전구체들, 물 및 CO₂ 였다. 기본 케이스(base case)는 350 °C 의 온도 및 1800 kPa 의 공급 원료 압력으로 작동하는 경우, 20,000 kg/h 의 공급 원료를 가정한다. CO₂ 는 공정에서 캐리어 가스로서 이용되고 재순환되며, 케톤화에 의하여 생성된 양은 99.99 % 순도로 회수되고 다른 산물(1710 kg/h)로서 간주될 수 있다. CO₂ 유량의 총량은 15,000 kg/h 이다.

[0181] 에너지 소비(energy consumption):

[0182] 표 3은 열 교환기들, 펌프들 및 압축기에 대한 데이터를 제공한다. 반응기 가스 유출물의 냉각(-686 kW)은 통합된(integrated) 교환기에서 CO₂ 재가열(686 kW)에 필요한 열의 일부를 제공한다.

표 3

[0183]

표 3	
열 교환기들	
지방산 공급물 히터(공급 원료를 100 °C 내지 350 °C 로 가열하기 위한)	4257 kW
반응기(A)로부터의 액체 산물용 히터	130 kW
반응기(B)로부터의 액체 산물용 히터	522 kW
반응기 가스상 유출물(5, 6, 7)용 교환기	-686 kW
재순환된 CO ₂ (12) 가열용 교환기	686 kW
반응기 가스 스트림(5, 6, 7)의 추가 냉각용 공냉식 쿨러	-692 kW
재순환된 CO ₂ 스트림의 추가 가열용 전기 히터	838 kW
기액 분리기(D, E)의 가스 유출물용 수냉식 쿨러	-1222 kW
펌프들	
액체 산물 펌프(HDO 에 대하여 토출 압력 4500 kPa)	25.3 kW
반응기(C)로의 미반응 공급 원료(11) 반송용 펌프	1.3 kW
압축기	
CO ₂ 재가압용(F)	154 kW

[0184] 예제 3:

[0185] 표 4는 기타의 주요한 케톤화 파라미터들의 범위들을 보여준다.

표 4

[0186]

표 4		
공정 변수	최소	최대
CO ₂ 흐름 (kg/h)	효과적인 한 낮은	15,000

온도 (°C)	330	360
압력 (kPa)	1000	2500
WHSV (1/h)	0.2	가능한 높은

[0187] 예제 4:

[0188] 발명자들은 또한 적절한 기본 케이스 성능에 도달하기 위하여, 공급물 온도들 340, 345 및 350 °C 에 대하여 신선한(fresh) 촉매에 대한 적절한 촉매 장입을 시험하였다. 시험된 조건들이 표 5에 표시되었다. 높은, 즉 이론적인 87.9 중량% 의 83 중량% 를 초과하는, 기유 전구체 수율을 초래하는 공급물 온도/촉매 장입 조합들이 표시되었다.

표 5

[0189]

공급원료온도 ($T_{\text{feedstock}}$)	반응기(A)의 장입	반응기(B)의 장입	반응기(C)의 장입	유효 WHSV (1/h)
340 °C	20,000 kg	22,000 kg	33,000 kg	0.27
345 °C	16,000 kg	17,000 kg	25,000 kg	0.34
350 °C	13,000 kg	14,000 kg	22,000 kg	0.41
355 °C	11,000 kg	12,000 kg	18,000 kg	0.49
360 °C	8,000 kg	9,000 kg	15,000 kg	0.63

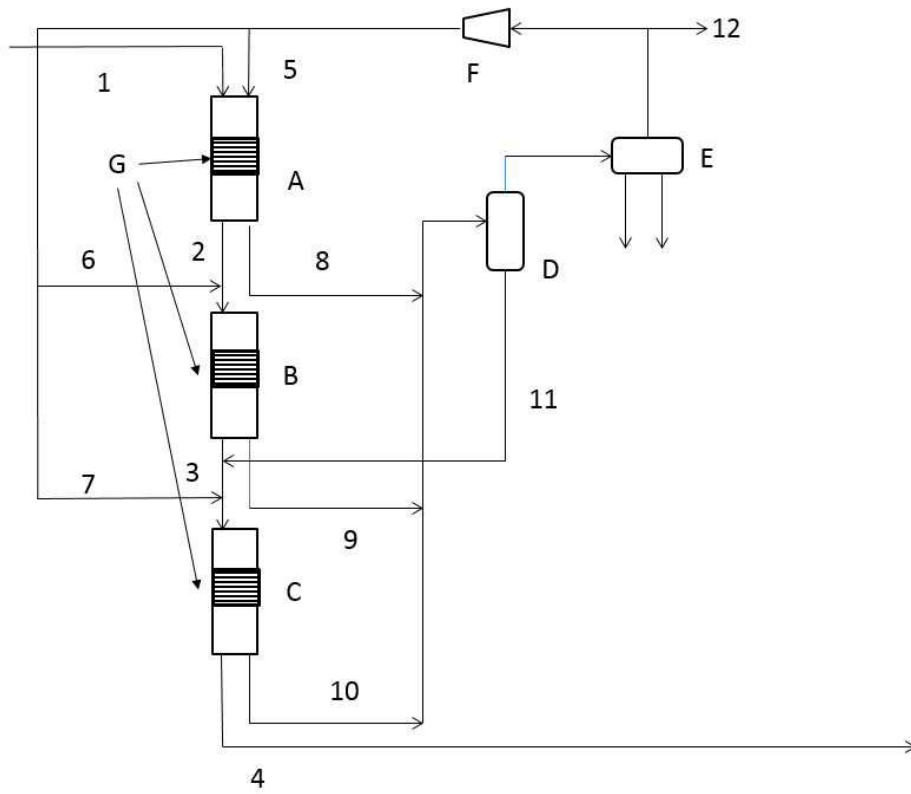
[0190] 시스템이 340 °C 이하에서 작동한다면, 3개의 반응기들 대신 4개의 반응기들을 이용하는 것이 유리할 수 있다.

[0191] 예제 5 (도 2)

[0192] 필요한 반응기들의 개수는 생산 용량 및 목표 수율에 의존한다. 기본 케이스 작동의 경우, 3개의 반응기 공정 구성이 최적일 수 있다. 더 적은 생산 용량에 대하여, 도 2에 도시된 2개의 반응기 공정 구성이 우수한 케톤 수율을 제공하기에 충분할 수 있다. 반응기들에서의 단열 온도 강하는 10 °C 로 제한되며, 이는 반응기 사이징(sizing), 즉 촉매 장입들을 결정한다. 본질적으로 그 작동은 예제 1에서 설명한 바와 동등하다.

도면

도면1



도면2

