



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월29일

(11) 등록번호 10-2123579

(24) 등록일자 2020년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C10G 7/02 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)  
 C10G 51/00 (2006.01) C10G 7/00 (2006.01)  
 C10G 7/04 (2006.01) C10G 9/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
 C10G 7/02 (2013.01)  
 C10G 3/40 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0082591

(22) 출원일자 2019년07월09일

심사청구일자 2019년07월09일

(65) 공개번호 10-2020-0007679

(43) 공개일자 2020년01월22일

(30) 우선권주장  
 20180083 2018년07월13일 핀란드(FI)

(56) 선행기술조사문헌

W02013156683 A1

W02012069704 A1

W02014098692 A1

US3644179 A

(73) 특허권자

네스테 오와이제이

핀란드, 에스푸 에프아이-02150, 케일라란타 21

(72) 발명자

네반린나, 빌레

핀란드, 포르부 06101, 사서함 310, 씨/오 네스테 오와이제이/아이피알

빅만, 킴

핀란드, 포르부 06101, 사서함 310, 씨/오 네스테 오와이제이/아이피알

(74) 대리인

박경제

전체 청구항 수 : 총 21 항

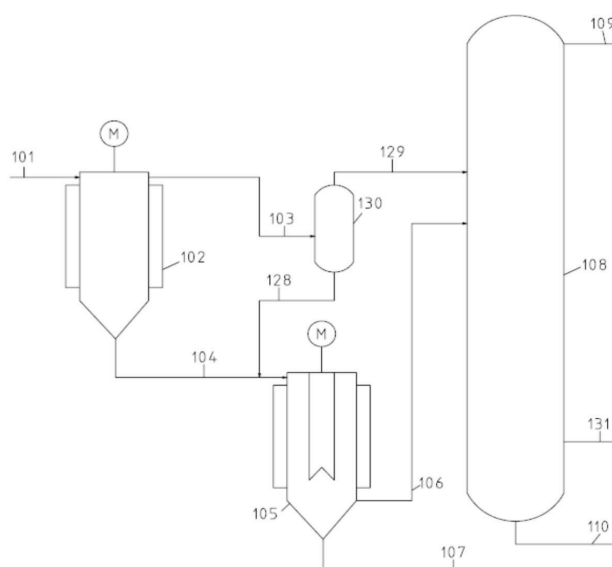
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 바이오매스 기반 물질의 분별

## (57) 요약

바이오매스 기반 물질을 분별하는 프로세스가 개시되어 있다. 이 프로세스는 단거리 증발기 SPE(105)에서 바이오매스 기반 물질(104)의 증발 가능한 일부를 증발시켜, 액체 형태의 디피칭된 경질 부분(106) 및 더 중질의 피치 부분(107)을 생성하는 것을 포함한다. 디피칭된 경질 부분(106)은 액체 형태의 디피칭된 톨유를 포함할 수 있으며, 더 중질의 피치 부분(107)은 톨유 피치 TOP를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C10G 51/00* (2013.01)

*C10G 7/006* (2013.01)

*C10G 7/04* (2013.01)

*C10G 9/18* (2013.01)

*C10G 2300/1037* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법으로서,

상기 방법은, 단거리 증발기(short path evaporator, SPE)에서 바이오매스 기반 물질의 증발 가능한 일부를 증발시켜, 액체 형태의 디피칭된 경질 부분 및 더 중질의 피치 부분을 생성하는 단계를 포함하고, 상기 방법은,

박막 증발기(thin film evaporator, TFE)(102)에서 바이오매스 기반 물질(101)을 증발시켜, 적어도 유기산들 및 중성 유기 성분들을 포함하는 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 TFE 잔류물 부분(104)을 생성하는 단계;

액체 형태의 상기 디피칭된 경질 부분(106) 및 상기 더 중질의 피치 부분(107)은 상기 SPE(105)에서 상기 TFE 잔류물 부분(104)을 증발시켜 얻은 것이고;

상기 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 액체 형태의 상기 디피칭된 경질 부분(106)을 증류 컬럼(108)에서 증류시켜, 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(109), 액체 형태의 제1 더 중질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(110, 131) 및 기체 형태의 제2 더 중질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(131)을 생성하는 단계를 포함하는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 방법은, 상기 더 중질의 피치 부분(107), 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(109), 제1 더 중질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(110, 131) 및 제2 더 중질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(131)을 생성물로서 얻는 단계를 포함하는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 3

제1 항 또는 제2 항에 있어서,

액체 형태의 상기 디피칭된 경질 부분(106)은 액체 형태의 디피칭된 톨유 부분을 포함하고, 더 중질의 피치 부분(107)은 톨유 피치(tall oil pitch, TOP) 부분을 포함하고, 상기 방법은,

박막 증발기 TFE(102)에서 조톨유(101)를 증발시켜, 적어도 로진산 및 지방산을 포함하는 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 TFE 잔류물을 포함하는 조톨유(crude tall oil, CTO) 부분(104)을 생성하는 단계;

액체 형태의 상기 디피칭된 톨유 부분(106) 및 상기 TOP 부분(107)은 상기 SPE(105)에서 상기 CTO 부분(104)을 증발시켜 얻은 것이고;

상기 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 디피칭된 톨유 부분(106)을 증류 컬럼(108)에서 증류시켜, 조 지방산 부분(crude fatty acid fraction, CFA)(109), 액체 형태의 톨유 로진 부분(tall oil rosin fraction, TOR)(110, 131), 및 기체 형태의 톨유 로진 부분(TOR)(131)을 생성하는 단계;

상기 TOP 부분(107), CFA 부분(109) 및 TOR 부분들(110, 131)을 생성물들로서 얻는 단계를 포함하는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 4

제2 항에 있어서,

상기 TFE 오버헤드 증기 부분(103)은 상기 증류 컬럼(108)에서의 증류 이전에 상 분리(130) 처리되어, 상기 TFE 오버헤드 증기 부분(103)으로부터 액체를 제거하는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 5

제3 항에 있어서,

상기 디피칭된 경질 부분(106) 및/또는 상기 디피칭된 톨유 부분(106)은 SPE(105)에서의 증발 직후에 상기 증류 컬럼(108)에서 증류 처리되는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 6

제3 항에 있어서,

상기 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(109) 및/또는 CFA 부분(109)은 3 중량% 내지 8 중량%의 로진 산을 더 포함하는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 7

제3 항에 있어서,

상기 더 중질의 피치 부분(107) 및/또는 상기 TOP 부분(107)은 240℃~ 320℃의 SPE 하부 온도에서 회수되는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 8

제2 항에 있어서,

TFE(102)는 와이핑된 필름 증발기 또는 폴링 필름 증발기인, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 9

제2 항에 있어서,

상기 증류 컬럼(108)은 랜덤 패킹 컬럼, 구조화된 패킹 컬럼 또는 트레이 컬럼과 같은 패킹 컬럼인, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 10

제2 항에 있어서,

SPE(105)에서의 증발은 100 Pa 내지 1400 Pa 의 압력에서 수행되는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 11

제2 항에 있어서,

상기 방법은, 물, 경질 유기산들, 경질 중성 유기 성분들, 및 경질 황 화합물들(125)과 같은 증발 가능한 유기 및 무기 불순물들을 제거하여 탈수된 바이오매스 기반 물질(101)을 생성하기 위해 바이오매스 기반 물질(121)을 탈수시키는 단계(124), 및/또는 테레핀유(125) 및 물(125)을 제거하여 탈수된 조톨유(101)를 생성하기 위해 CT0(121)를 탈수시키는 단계(124)를 더 포함하고,

상기 탈수시키는 단계(124)는 50-240℃ 온도 및 3-10 kPa 압력에서의 증발에 의해 수행되는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 12

제2 항에 있어서,

상기 방법은, 불순물들(126)을 제거하기 위해 정제(122)에 의해 상기 부분들(107, 109, 121) 중 적어도 하나를 처리하는 단계를 더 포함하는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

### 청구항 13

제3 항에 있어서, 상기 방법은, 상기 제1 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(110) 및/또는 액체 형태의 상기 TOR 부분(110)을 재증류 컬럼(118)에서 재증류시켜, 추가 정제된 로진 부분(119) 및 하부 로진 부분(120)을 생성하는 단계를 더 포함하고, 상기 재증류(118)는 디피칭 온도 아래 및 상기 증류 컬럼(108)의 압력 이하에서 수행되는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

### 청구항 14

제3 항에 있어서,

상기 방법은,

상기 CFA 부분(109) 및/또는 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(109)의 적어도 일부를 경질 헤드 컬럼(111)에서 증류시켜, 헤드 컬럼 증류물로서의 경질 헤드 부분(112), 및 헤드 컬럼 하부 부분으로서의 추가 CFA 부분(114) 및/또는 추가 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(114)을 생성하는 단계;

상기 추가 부분(114)을 지방산 컬럼(115)에서 증류시켜 지방산 컬럼 증류물로서 얻은 톨유 지방산 부분(116) 및 지방산 컬럼 하부 부분으로서 얻은 하부 오일(117)을 생성하는 단계; 및

상기 경질 헤드 부분(112), 상기 지방산 부분(116) 및 하부 오일(117)을 회수하는 단계를 더 포함하고,

상기 경질 헤드 컬럼(111)의 작동 압력은 상기 증류 컬럼(108) 작동 압력 및 지방산 컬럼(115) 작동 압력에 근접하는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

### 청구항 15

제3 항에 있어서,

상기 방법은,

테르펜유(125) 및 물(125)을 제거하여 탈수된 조톨유(101)을 생성하기 위해 CT0(121)를 탈수시키는 단계(124);

탈수된 조톨유(101)를 박막 증발기 TFE(102)에서 증발시켜 적어도 하나의 로진산 및 지방산을 포함하는 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 TFE 잔류물을 포함하는 CT0 부분(104)을 생성하는 단계;

생성된 상기 CT0 부분(104)을 단거리 증발기(SPE)(105)에서 증발시켜 액체 형태의 디피칭된 톨유를 포함하는 디피칭된 톨유 부분(106) 및 톨유 피치(TOP) 부분(107)을 생성하는 단계;

생성된 상기 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 디피칭된 톨유 부분(106)을 증류 컬럼(108)에서 증류시켜 조 지방산을 포함하는 조 지방산 부분(CFA)(109), 액체 형태의 톨유 로진(TOR)을 포함하는 부분(110, 131) 및 기체 형태의 톨유 로진(TOR)을 포함하는 부분(131)을 생성하는 단계;

상기 TOP 부분(107), CFA 부분(109) 및 TOR 부분(110, 131)을 회수하는 단계;

액체 형태의 톨유 로진(TOR)을 포함하는 TOR 부분(110)을 재증류 컬럼(118)에서 재증류시켜, 추가 정제된 TOR 부분(119) 및 하부 로진 부분(120)을 생성하는 단계;

조 지방산을 포함하는 상기 CFA 부분(109)의 적어도 일부를 경질 헤드 컬럼(111)에서 증류시켜, 헤드 컬럼 증류물로서의 경질 헤드 부분(112) 및 헤드 컬럼 하부 부분으로서의 추가 조 지방산 부분(114)을 생성하는 단계;

상기 추가 조 지방산 부분(114)을 지방산 컬럼(115)에서 증류시켜 지방산 컬럼 증류물로서 얻은 톨유 지방산 부

분(116) 및 지방산 컬럼 하부 부분으로서 얻은 하부 오일(117)을 생성하는 단계; 및

상기 경질 헤드 부분(112), 톨유 지방산 부분(116) 및 하부 오일(117)을 회수하는 단계를 포함하는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 16

제15 항에 있어서,

상기 경질 헤드 컬럼(111)의 작동 압력은 상기 증류 컬럼(108) 작동 압력 및 지방산 컬럼(115) 작동 압력에 근접하고;

상기 탈수시키는 단계(124)는 50-240℃ 온도 및 3-10 kPa 압력에서 증발시키는 것에 의해 수행되고; 및/또는

상기 재증류는 디피칭 온도 아래 및 상기 증류 컬럼(108)의 압력 이하에서 수행되는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 17

제15 항에 있어서,

상기 방법은, 불순물들(126)을 제거하기 위해 정제(122)에 의해 조톨유(121), 상기 TOP 부분(107) 및 상기 CFA 부분(109) 중 적어도 하나를 처리하는 단계를 더 포함하는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 18

제15 항에 있어서,

상기 방법은, 상기 증류 컬럼(108)에서의 증류 이전에 상기 TFE 오버헤드 증기 부분(103)을 상 분리(130) 처리하여, 상기 TFE 오버헤드 증기 부분(103)으로부터 액체를 제거하는 단계를 더 포함하는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

#### 청구항 19

분별 장치로서,

상기 장치는,

적어도 로진산 및 지방산을 포함하는 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 TFE 잔류물 부분(104)을 생성하기 위해 바이오매스 기반 물질을 증발시키도록 구성된 박막 증발기(TFE)(102);

액체 형태의 디피칭된 경질 부분(106) 및 더 중질의 피치 부분(107)을 생성하기 위해 상기 TFE 잔류물 부분(104)을 증발시키도록 구성된 단거리 증발기(SPE)(105);

조 지방산(CFA) 부분(109), 액체 형태의 제1 로진 부분(110, 131) 및 기체 형태의 제2 로진 부분(131)을 생성하기 위해, 생성된 상기 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 액체 형태의 디피칭된 톨유 부분(106)을 포함하는 액체 형태의 디피칭된 경질 부분(106)을 증류시키도록 구성된 증류 컬럼(108);

상기 더 중질의 피치 부분(107), CFA 부분(109) 및 로진 부분들(110, 131)을 회수하는 수단을 포함하는, 분별 장치.

#### 청구항 20

제19 항에 있어서,

TFE(102)는 와이핑된 필름 증발기 또는 폴링 필름 증발기인, 분별 장치.

#### 청구항 21

제19 항 또는 제20 항에 있어서,

상기 증류 컬럼은 랜덤 패킹 컬럼, 구조화된 패킹 컬럼 또는 트레이 컬럼인, 분별 장치.

## 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은 조틀유(crude tall oil) 및/또는 다른 바이오매스 기반 물질의 분별(fractionation)에 관한 것이고, 보다 구체적으로 조틀유 및/또는 다른 바이오매스 기반 물질의 디피칭(depitching)에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0002] 다음의 배경 기술 분야는 통찰력, 발견, 이해 또는 개시, 또는 본 발명에 앞서 관련 기술에 공지되어 있지 않지만 본 개시에 의해 제공되는 개시와 함께하는 연관성을 포함할 수 있다. 본원에 개시된 이러한 일부 기여는 아래에서 구체적으로 지적될 수 있는 반면, 본 개시에 의해 포괄되는 이러한 다른 기여는 본 발명의 문맥으로부터 명백해질 것이다.
- [0003] 조틀유(crude tall oil, CTO) 분별에서, 피치(pitch)는 박막 증발기를 직렬로 사용하여 조틀유로부터 제거된다. Krems-Chemie의 미국 특허 제3 644 179 호에는 탈수, 디피칭 및 패킹 분별 컬럼에서의 증발을 위한 열교환을 위해 루와(Luwa) 박막 증발기를 사용하는 것이 개시되어 있다. 이 접근법은 톨유의 열에 민감한 화합물이 상승된 온도에 노출되는 시간을 최소화한다.
- [0004] 조틀유와 조틀유로부터 얻은 생성물은 열에 매우 민감하다. 과도한 온도 또는 장시간 고온에 노출되면 생성물의 변질 및 그에 따른 손실 또는 적어도 변색된 생성물이 발생한다. 이것은 리보일터로서 증류 컬럼 및 박막 증발기에 매우 높은 진공을 사용함으로써 상쇄될 수 있다. 건식 증류의 적용 가능성은 CTO 조성물의 영향을 받을 뿐만 아니라, 조건, 예를 들어 작동 압력 및 온도, 디피처에서의 생성물 체류 시간에 크게 좌우된다. CTO 중의 천연 피치 화합물로부터 및 가열에 의해 형성된 피치로부터의 지방산 및 로진산의 분리와 같은, 기화 가능한 생성물의 기화 및 압착은 로진 증류 컬럼 또는 제1 분별 컬럼으로의 증기 입구에서 고온(250-320℃), 심지어 저압(800-1300 Pa)을 필요로 한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법을 제공함에 그 목적이 있다.

#### 과제의 해결 수단

- [0006] 다음은 본 발명의 일부 예시적인 양태의 기본적인 이해를 제공하기 위해 본원에 개시된 특징의 단순화된 요약을 제시한다. 이 요약은 본 발명의 광범위한 개요는 아니다. 이는 본 발명의 핵심/중요한 요소를 식별하거나 본 발명의 범위를 기술하기 위한 것이 아니다. 그 유일한 목적은 보다 상세한 설명에 대한 도입부로서 간략화된 형태로 본원에 개시된 일부 개념을 제시하는 것이다.
- [0007] 일 양태에 따르면, 독립항의 청구물이 제공된다. 실시형태는 종속항에서 정의된다.
- [0008] 하나 이상의 구현예가 첨부된 도면 및 이하의 설명에서 보다 상세히 설명된다. 다른 특징은 상세한 설명 및 도면, 그리고 청구항으로부터 분명해질 것이다.

### 발명의 효과

- [0009] 본 발명은 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법을 제공하는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0010] 다음에, 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 바람직한 실시형태에 의해 보다 상세히 기술될 것이다. 도 1은 CTO와 같은 바이오매스 기반 물질의 분별에서 예시적인 디피칭 및 증류 프로세스를 도시한다.

도 2는 CTO와 같은 바이오매스 기반 물질의 분별을 위한 예시적인 프로세스를 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 다음의 실시형태는 예시적이다. 명세서에는 여러 위치에서 "하나(an)", "하나(on)" 또는 "일부(some)" 실시형태(들)를 나타낼 수 있지만, 이러한 각 참조가 동일한 실시형태(들)이거나 그 특징만이 단일의 실시형태에 적용된다는 것을 반드시 의미하는 것은 아니다. 상이한 실시형태의 단일 특징은 또한 다른 실시형태를 제공하도록 조합될 수 있다. 또한, "포함하는(comprising)", "포함하는(containing)" 및 "포함하는(including)"이라는 단어는 기술된 실시형태가 언급된 특징으로만 한정하지 않고 그러한 실시형태가 구체적으로 언급되지 않은 특징/구조를 또한 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 일 실시형태에서, 방법 단계 또는 실시형태는 서로 조합되어 수행될 수 있다. 다른 실시형태에서, 방법 단계 또는 실시형태의 일부만이 수행될 수도 있다.
- [0012] 톨유 디피칭(tall oil depitching) 동안 열화의 원하지 않는 영향을 줄이기 위해, 일련의 적어도 하나의 박막 증발기(TFE) 및 적어도 하나의 단거리 증발기(SPE)가 디피칭에 사용되는 개선된 프로세스 및 장치가 개시되어 있다. 예시적인 프로세스 및 장치는 디피칭에서 고온으로 공급 원료의 노출을 추가로 감소시킬 수 있어서, 공지된 용액에 비해 증류물의 수율을 높이고 디피칭 증발기의 크기를 감소시킬 수 있다. 예시적인 프로세스는 또한 로진 증류 컬럼의 총 부피가 감소되도록 로진 증류 컬럼 직경에 영향을 미친다. 디피칭 증발기 및 로진 증류 컬럼의 감소된 크기의 달성은 조톨유 분별 플랜트의 투자 비용을 낮추는 것을 가능하게 한다.
- [0013] 디피칭에 사용되는 온도는 전체 CTO 분별 프로세스 중에서 가장 높다. 예시적인 프로세스는 디피칭에 사용되는 온도를 상당히 감소시킬 수 있고; 디피칭 온도는 심지어 20℃ 이상만큼 감소될 수 있다.
- [0014] 예시적인 프로세스는 또한 부분적으로 액화된 공급물로 인한 로진 증류 컬럼의 상부 부분에서의 압력 손실의 감소를 가능하게 한다. 이것은 로진 증류 컬럼 압력 프로파일의 최적화를 위한 추가적인 설계 변수를 제공한다. 마지막으로, 로진 증류 컬럼의 전체적인 압력 강하를 낮추어서, 로진 증류 컬럼의 하부 온도를 증가시키지 않고도, 로진 생성물의 수율을 높일 수 있다.
- [0015] 조톨유는 물, 테레빈유, 경질(light) 중성물(예를 들어, 알코올, 경질 에스테르, 케톤과 같은 불검화물(unsaponifiable)), 지방산, 로진산, 중질 중성물(예를 들어, 에스테르, 다이머, 무수물 및/또는 스테롤과 같은 알코올), 염 및 고체 물질을 포함한다. 고체 물질은 주로 리그닌-유래 고체 물질이다. 구성성분은 침엽수(예를 들어, 소나무) 또는 경목(예를 들어, 자작 나무)의 펄프 가공에서 부산물인 흑액에서 유래된다. 테레빈유 및/또는 로진산과 같은 구성성분은 또한 수지를 수확하기 위한 방법인 수지 추출에 의해 나무로부터 유래될 수 있다. CTO 분별에서 부반응은 속도론에 의해 제한되며, 온도 및 체류 시간을 줄임으로써 감소될 수 있다. 반응 속도의 감소 이외에, 더 낮은 압력은 더 중질인 중성 성분으로부터의 톨유 로진의 분리를 향상시킨다. 조톨유의 조성물은 원산지에 따라 달라질 수 있으며, 조톨유 구성성분의 양(중량%)은 조톨유 원산지에 따라 달라질 수 있다.
- [0016] 조톨유 대신에 또는 조톨유에 추가하여, 임의의 다른 바이오매스 기반 지질 물질 또는 식물 또는 동물 유래의 생물학적 물질 또는 그들의 폐기물들, 예컨대 슬러지 야자유(SPO), 사용된 식용유(UCO) 및/또는 동물성 지방(AF)과 같은 생물학적 물질 유래의 지질 물질이 또한 분별 및/또는 디피칭 프로세스에서 원료로 사용될 수 있다. 기본적으로, 바이오매스 기반 물질은 미생물, 식물 및/또는 동물의 성장에 의해 생성된 모든 물질을 지칭한다.
- [0017] 일 실시형태에서, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 프로세스는 단거리 증발기(SPE)에서 바이오매스 기반 물질의 증발 가능한 부분을 증발시켜 액체 형태의 디피칭된 경질 부분(fraction) 및 더 중질의 피치 부분을 생성시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에서, CTO가 원료로서 사용되는데, 여기서 디피칭된 경질 부분은 액체 형태로 디피칭된 톨유를 포함할 수 있고, 더 중질의 피치 부분은 톨유 피치(TOP)를 포함할 수 있다. 그러나, CTO 대신에 또는 CTO에 추가하여, 슬러지 야자유(SPO), 사용된 식용유(UCO) 및/또는 동물성 지방(AF)과 같은 다른 바이오매스 기반 및/또는 생물학적 물질을 원료로 사용할 수 있다.
- [0019] 도 1은 조톨유의 디피칭 및 증류를 위한 예시적인 프로세스를 도시한다. 조톨유 분별에서, 디피칭은 탈수의 하류에서 수행된다. 일 실시형태에서, 박막 증발기(TFE)(102) 및 단거리 증발기(SPE)(105)를 직렬로 사용함으로써 탈수된 조톨유(101)로부터 피치를 제거하기 위한 디피칭이 수행된다. TFE(102)로부터의 디피칭에서 얻어진 오버헤드 증기(103)는 주로 로진산 및 지방산뿐만 아니라 비산성 화합물로 구성된다. 오버헤드 증기(103) 내의 비산성 화합물은 탈수 후에 공급물(101)에 잔류하는 테레빈유 및 물과 같은 잔류하는 비산성 화합물일 수 있다. 오



버헤드 증기(103)는 또한 로진 증류 컬럼(108)으로부터의 지방산 증류물 또는 로진산 생성물에 대한 컬러 문제를 일으킬 수 있는 비말 동반된 액적을 포함한다. 따라서, 상 분리기(130)는 TFE(102)로부터 수득된 기체 스트림(103)으로부터 액체를 제거하도록 제공될 수 있으며, 제거된 액체(128)는 디피칭 상(즉, SPE(105) 또는 TFE(102))으로 되돌아가거나 생성물로서 회수될 수 있다. TFE(102)로부터 상 분리된 오버헤드 증기(129)는 상 분리(130) 후에 로진 증류 컬럼(108)으로 공급되어, 톨유 로진(TOR)을 증류 컬럼(108)의 하부로부터 하부 부분(110)(액체) 또는 사이드 드로우(131)(기체 또는 액체)로서 회수한다.

[0020] 일 실시형태에서, TOP 부분(107)은 240℃ ~ 320℃, 바람직하게는 260℃ ~ 300℃, 보다 바람직하게는 270℃ ~ 290℃의 SPE 하부 온도에서 회수된다

[0021] 일 실시형태에서, 상-분리된 오버헤드 증기(129)의 로진 증류 컬럼(108)으로의 공급 온도는 180℃ ~ 240℃, 바람직하게는 약 220℃ ~ 230℃이며, 그리고 오버헤드 증기(103)를 얻기 위해서는 탈수된 CTO(101)의 증발에 단일의 TFE만 사용된다. TFE 잔류물을 포함하는 TFE 하부 부분(104)(즉, 오버헤드 증기(103)가 TFE에서 증발에 의해 제거된 탈수된 CTO 부분)은 SPE(105)에 공급된다. SPE(105)는 TFE(102)보다 낮은 압력에서 작동된다. 상 분리(130)에 의해 TFE 오버헤드 증기(103)로부터 제거된 액체(128)는 또한 SPE(105)에 공급된다. SPE(105)에서, 잔류 지방산 및 로진산은 TFE 하부 부분(104) 및 액체(128)로부터 증발된다.

[0022] SPE는 SPE 본체 내부에 콘덴서가 설치되어 있다는 점에서 TFE 설계와 다르다. SPE는 TFE에 비해 낮은 작동 압력(예를 들어, 300 Pa ~ 1000 Pa)에서 작동할 수 있다. SPE의 낮은 작동 압력은 또한 낮은 작동 온도를 가능하게 한다. SPE 증류물(106)이 응축되어 다운스트림 장비(즉, 로진 증류 컬럼(108))로 펌핑될 수 있기 때문에 SPE는 상이한(즉, 더 낮은) 압력에서 작동될 수 있다. SPE 증류물(즉, SPE 액체)(106)은 디피칭된 톨유를 포함한다. 로진 증류 컬럼(108)은: 증류 컬럼 공급 섹션 압력에서 상 분리(130)로부터 상 분리된 오버헤드 증기(129), 및 펌프를 갖는 SPE(105)로부터의 또는 플랜트 레이아웃에 따른 중력에 의한 SPE 액체 공급물(106)의 2 개의 공급물을 갖는다. SPE(105)로부터의 SPE 액체 공급물(106) 및/또는 로진 증류 컬럼(108)으로의 상 분리된 오버헤드 증기(129)는 로진 증류 컬럼(108)의 하나 이상의(상이한) 높이에서 공급될 수 있다. 이는 설계자가 공급물을 컬럼(108)의 조성 프로파일과 보다 유연하게 매치시킬 수 있게 한다. 이는 공급 섹션에서 발생하는 혼합 손실을 최소화한다. 차례로, 이는 재비등 듀티를 줄임으로써 에너지 소비를 낮춘다. SPE(105)에서의 증발의 결과로서, 톨유 피치(TOP)(107)를 포함하는 부분이 액체 잔류물로서 얻어진다. 액체 형태(106)의 디피칭된 톨유는 SPE 액체 증류물(106)로서 얻어질 수 있다. 얻어진 톨유 피치(107)는 추가 프로세싱(도 1에 도시되지 않음)으로 유도될 수 있다.

[0023] 기존의 솔루션에서, TFE는 전체 조톨유 정제 프로세스에서 최고 온도(300℃ 이상)를 가지고 있다. 일 실시형태에서, SPE(105)는 로진 증류 컬럼 상부 압력(통상적으로 400 Pa 이하)에서 작동될 수 있는 반면, TFE 작동 압력은 로진 증류 컬럼 압력(구조화된 패키징 컬럼의 경우, 통상적으로 400 Pa 이하 + 로진 증류 컬럼 섹션 상부의 압력 강하, 통상적으로 1000 Pa 압력 강하 이하)이다. 따라서 TFE 작동 압력은 약 1400Pa이다. 압력이 감소하면 온도가 15 ~ 30℃ 감소한다. SPE 구조에서는 증발기 표면과 응축기 사이에 증기 라인이 없으므로, SPE는 매우 낮은 작동 압력을 허용한다. SPE는 실제로 1 Pa 이상의 압력에서, 또한 산업 스케일 CTO 분별 시스템에서 작동될 수 있다. SPE는 1400 Pa 이하, 바람직하게는 100 Pa 내지 1000 Pa, 보다 바람직하게는 200 Pa 내지 700 Pa, 더욱 바람직하게는 250 Pa 내지 400 Pa의 압력에서 작동될 수 있다. 일 실시형태에서, SPE는 증류 컬럼 상부 압력, 예컨대 100 Pa 내지 1000 Pa, 통상적으로 약 400 Pa 이하에서 작동된다. 증류 컬럼 상부 압력 이하에서의 작동은, 예를 들어, CTO 분별 플랜트가 원하지 않는 반응의 정도가 높을 것으로 예상되는 경우에 SPE에 대해 별도의 진공 시스템을 필요로 한다.

[0024] 따라서 증발기 유닛(102, 105)에는 2 가지 상이한 종류의 증발기가 있고, 또한 증발기(102, 105)로부터 증류 컬럼(108)으로 공급되는 2 종류의 상이한 스트림(액체(106) 및 증기(129))(또는 상 분리(130)가 없는 경우에는 103))이 있다. TFE 잔류물을 포함하는 CTO 부분(104)은 TFE(102)에서 증발 직후에 SPE(105)에서 증발 처리되고, 부분(106)은 SPE(105)에서 증발 직후 증류 컬럼(108)에서 증류 처리된다.

[0025] 증류 컬럼(108)에서 로진 증류가 수행된다. 증류 컬럼(108)에서 분별하기 이전에, TFE(102)로부터의 오버헤드 증기(103)는 상 분리기(130)에서 상 분리되어 비말 동반된 액체를 제거할 수 있다. 증류 컬럼(108)은 랜덤 패키징 컬럼, 구조화된 패키징 컬럼 또는 트레이 컬럼과 같은 패키징 컬럼일 수 있다. TFE(102)로부터의 오버헤드 증기(103, 129) 및 SPE(105)로부터의 액체 공급물(즉, 디피칭된 톨유)(106)은 로진 증류 컬럼(108)으로 공급되어 액상의 하부 부분(110)으로서 또는 사이드 드로우(131)로서 로진 생성물(110, 131)의 품질 상세 및 CTO 품질에 따라 액상 또는 기상으로 톨유 오일 로진(110, 131)을 회수한다. 증류물(증류 컬럼(108)의 상부로부터의 사이드

스트림(109))은 약 3 중량% 내지 8 중량%, 바람직하게는 약 5 중량%의 로진산을 추가로 포함할 수 있는 조 지방산(crude fatty acid, CFA) 중간 부분(109)이다.

- [0026] 낮은 디피칭 온도와 열 듀티로 인해 디피처(depitcher)는 상당히 더 작은 열교환 면적을 필요로 한다. 로진 증류 컬럼(108) 리보일러의 열 교환 면적은 증가할 수 있다. 증류 컬럼(108)으로의 공급물의 품질이 보다 포화된 액체를 포함하도록 변화함에 따라, 컬럼 상부의 낮은 가스 부하가 감소된다. 따라서, 로진 증류 컬럼(108)의 정류 섹션의 직경 및 로진 증류 컬럼(108)의 전체 용적이 감소한다. 이는 증류 컬럼(108)에 대한 패킹(packing) 및 재료 비용이 적다는 것을 의미한다.
- [0027] 상 분리(130)는 선택적이며, TFE 오버헤드 증기(103)를 TFE(102)로부터 로진 증류 컬럼(108)으로 상 분리없이 공급할 수도 있음을 알아야 한다.
- [0028] 일 실시형태는 조톨유 분별 프로세스의 디피처 파트를 개선한다. TFE가 직렬로 연결되는 대신에, 두 가지 상이 한 종류의 증발기인 TFE(102)와 SPE(105)가 직렬로 연결되어 디피칭에 사용된다.
- [0029] 따라서, 일 실시형태에서, 디피처 파트는 적어도 하나의 TFE(102)에 연이어, TFE(102)와 직렬인 적어도 하나의 SPE(105)를 포함한다.
- [0030] 또 다른 실시형태에서, 조톨유 분별 프로세스의 디피처 파트는 직렬 및/또는 병렬로 연결된 2개 이상의 TFE 및/또는 SPE를 포함한다.
- [0031] 도 2는 조톨유의 분별을 위한 예시적인 프로세스를 도시한다. 조톨유의 분별 프로세싱 순서는 정제, 탈수, 디피칭, 로진/지방산 분리(즉, 로진 증류), 로진 재증류, 헤드 분리 및/또는 TOFA 분리와 같은 분별 페이지를 포함할 수 있다. 조톨유를 상기 페이지로 처리하는 장치가 개시되어 있다.
- [0032] 일 실시형태에서, 탈수된 조톨유(101)의 제조를 위해, 조톨유(CTO)(121)를 정제 단계(122)에 공급하고, 탈수(124)에 의해 테레빈유 및 물(125)을 분리하는 프로세스 및 장치가 제공된다.
- [0033] 정제(122)에서, CTO는 물과 접촉되며, 여기서 사용되는 물의 양은 유입되는 CTO의 중량의 약 5% 미만이다. 정제(122)에 사용되는 물은 첨가제를 포함할 수 있다. CTO와 물 사이의 접촉은 다이내믹 믹서 또는 CTO와 물 사이에 긴밀한 접촉을 제공할 수 있는 임의의 다른 장비에서 혼합(예를 들어, 15 분 동안)하여 수행할 수 있다. 물은 일부 CTO 불순물(무기 염 및 잔류산( $H_2SO_4$ ))(126)을 제거하는 반면, 물 첨가제는 전이 금속 및 알칼리 토금속뿐만 아니라 다양한 비누와 같은 다른 불순물(126)을 제거한다. 정제(122)는 점도 및 염 용해도를 향상시키기 위해 승온에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 90℃보다 높은 온도, 바람직하게는 약 95℃가 사용될 수 있다. 옥살산, 시트르산, 황산, 인산 및/또는 에틸렌-디-아민 테트라-아세트(EDTA) 산 또는 다른 유기 약산과 같은 킬레이트제는 물 중의 첨가제로서 사용될 수 있다. 혼합물의 원심 분리, 침전 및/또는 경사 분리는 단계(122)에서 수행되어 불순물(126)을 추출하고 정제된 조톨유(123)를 생성할 수 있다. 정제된 조톨유(123)는 후속하여 물 및 테레빈유(125)와 같은 휘발성 물질을 제거하기 위해 단계(124)에서 탈수 처리된다. 탈수는 예를 들어 적당한 진공(3-10 kPa) 및 50-240℃ 온도에서 박막 증발에 의해 수행될 수 있다.
- [0034] 그러나, 정제는 선택적 단계이므로 생략될 수 있음을 알아야 한다. 또한, 추가 정제된 생성물이 단계(122) 대신에 또는 단계(122)에 추가하여 플랜트에서 증류되는 경우, 예를 들어, 프로세스 스트림(107)(톨유 피치)에 대한 및/또는 조 지방산(109), 안정화 조 지방산(114) 또는 TOFA(116)에 대한 불순물의 정제 또는 제거를 이후 단계에서 수행할 수 있다. 스트림(101, 110, 117, 120, 109, 112, 116, 119, 131 및 127)은 위에서 언급한 스트림과 함께 또는 톨유 증류 플랜트 생성물 및 공급물 포트폴리오에 따라 일부 다른 조합물과 함께 정제될 수 있다. 예를 들어 프로세스 스트림(107 및/또는 109)에 대해, 이후 단계에서 정제가 수행되는 경우, 보다 경제적인 염 제거 또는 정제가 달성될 수 있다. 프로세스 스트림(107, 109)은 프로세스 스트림(121)과 비교하여 더 작다: 따라서, 예를 들어 프로세스 스트림(101, 107, 109, 110, 112, 117, 120, 112, 116, 119, 127 및 131) 또는 상기 언급된 스트림의 임의의 조합물에 대해, 불순물의 탈염, 정제 또는 제거가 이후 단계에서 수행되는 경우, 소량의 스트림이 정제될 필요가 있다. 이것은 투자 비용, 운영 비용 및 불순물 정제 효율면에서 가장 효과적이고 경제적인 방법으로 각 스트림을 정제할 수 있는 가능성을 제공한다.
- [0035] 일 실시형태에서, 스트림(101, 107, 109, 110, 112, 117, 120, 131) 또는 이들의 임의의 조합물은 개선된 스트림(들) 품질을 달성하도록 정제되어, 연료, 다른 화학 물질의 화학 물질, 재생가능 연료 생산 또는 생화학 제조를 위한 공급 원료로서 사용될 수 있다. 다운스트림 프로세스 또는 최종 용도의 요구 사항은 매우 다양하며, 정제 방법은 여과(일반 여과 및/또는 필터 보조가 있는 심층 여과), 원심 분리, 경사 분리, 보통 물 또는 옥살산,

시트르산, 황산, 인산 및/또는 에틸렌-디-아민 테트라-아세트(EDTA) 산 또는 다른 유기 약산을 포함하는 물과의 혼합, 및 그 이후 또는 그 이전의 상기 언급된 단계의 임의의 조합(물 또는 첨가제가 있는 물을 0.05 중량%(500 ppm)에서 25 중량%까지의 처리된 스트림을 첨가할 수 있음), 물을 이용한 처리, 산 처리, 탈검 또는 표백, 분자체, 흡수제 또는 흡착제를 포함하는 촉매 베드에서의 정제, 탈취, 재증류, 추출, 윈터리제이션(winterization), 디와싱 및/또는 물을 첨가하거나 물을 첨가하지 않은 상태에서의 200-300℃의 열처리, 이후의 상기 언급된 정제 단계의 임의의 조합을 포함한다.

[0036] 상기 언급된 정제 방법 또는 이들의 조합은, 불순물이 촉매 독으로 작용하는 스트림의 유해한 효과를 방지하거나 또는 다운스트림 프로세스의 기능을 오염, 부식 등과 같은 일부 다른 방식으로 방지하는데 사용된다. 정제된 물질이 사용되는 프로세스는, 예를 들어, 수소 처리, 수소화 분해(hydrocracking), 이성질체화, 수소화 탈산소화, 촉매 이성질체화, 유동 촉매 분해, 열촉매 분해, 촉매 탈수, 촉매 케톤화 또는 촉매 에스테르화와 같은 촉매 프로세스가 사용될 수 있다. 다른 용도로는 보일러 또는 펄프에서의 에너지 생산, 벌크 화학 제품 생산, 아스팔트 첨가제, 시토스테롤 회수, 고분자, 용매 및/또는 유화제를 포함할 수 있다.

[0037] 제거된 불순물 또는 오염 물질은 금속, 염, 기타 무기 성분, 황 화합물, 회분 또는 리그닌을 포함한다.

[0038] 상기 언급된 정제 방법의 작동 온도는 70℃ ~ 300℃일 수 있다. TOP 또는 대부분의 TOP 스트림(107)을 포함하는 스트림의 경우, 온도는 바람직하게는 적어도 100℃ 이상이다.

[0039] 더 많은 지방산, 로진산 및 경질 중성 성분을 포함하는 스트림(109, 112, 116 및 127)의 정제를 위해 동일한 정제 방법이 사용될 수 있다. 이 스트림은 더 경질이고 중질의 중성 성분(피치 성분)이 있는 스트림보다 불순물이 적어서, 보다 낮은 온도(약 100℃)가 통상적으로 충분하다. 이들 스트림에 대한 불순물 제거를 위한 가장 바람직한 방법은, 수소 처리, 수소화 분해, 이성질체화, 수소화 탈산소화, 촉매 이성질체화, 유동 촉매 분해, 열촉매 분해, 촉매 탈수, 촉매 케톤화 또는 촉매 에스테르화와 같은 다운스트림 프로세스에 공급하기 이전에 물을 이용한 처리, 산 처리, 탈검 또는 표백하는 것이다. 분자체, 흡수제 또는 흡착제를 포함하는 촉매 베드에서의 정제가 또한 바람직한 방법일 수 있다.

[0040] 테레빈유 부분(125)은 테르펜과 같은 유기 화합물을 포함하며, 통상적으로 대기압 120-180℃ 범위에서 비등한다. 후속하여, 생성된 탈수된 조틀유(101)는, 도 1과 관련하여 상술된 바와 같이, 박막 증발기(TFE)(102)에 이어지는 TFE 오버헤드 증기(103)를 위한 상 분리(130), 및 톨유 피치(TOP)(107)의 제거를 위해, 직렬로 연결되는 SPE(105)에서 처리된다. 도 2에 제시된 아이템/단계/프로세스 스트림(101 내지 110 및 128 내지 131)은 도 1과 관련하여 상기에 제시된 것(디피칭 + 로진 증류)에 대응하고, 따라서 본원에서 반복될 필요는 없다.

[0041] 도 1과 관련하여 전술한 바와 같이 증류 컬럼(108)으로부터 얻어진 증류물(109)은 회수되어(적어도 부분적으로) 경질 말단 증류 컬럼(111)에 공급되어 증류물인 경질 헤드(112)를 제거한다. 경질 말단 증류 컬럼(111)으로부터 얻은 경질 헤드 부분(112), 및 선택적으로 로진 증류 컬럼(108)으로부터 증류물로서 얻은 조 지방산 부분(109)의 적어도 일부는, 재생가능 연료를 생성하거나 또는 생화학물을 제조하기 위해서, 생체물질 부분(113)으로 공급되어 더욱 정제될 수 있다.

[0042] 경질 말단 증류 컬럼(111)의 하부 부분으로서 추가 증류/정제된 조 지방산 부분(114)이 얻어진다. 경질 말단 증류 컬럼(111)으로부터 얻어진 조 지방산 부분(114)은, 후속하여 분별을 위해 지방산 증류 컬럼(즉, TOFA 컬럼(115))에 공급되고, 여기서 톨유 지방산(TOFA)(116)이 증류물로서 얻어지고, 하부 오일(117)은 TOFA 컬럼(115)의 하부 부분으로서 얻어진다.

[0043] 따라서, 로진 증류 컬럼(108)으로부터의 지방산 함유 증류물(109)의 정제는 통상적으로 헤드 컬럼(111) 및 TOFA 컬럼(115)에서 정제된다. 컬럼(111 및 115)의 하부 부분이 컬럼(108) 하부보다 적은 중질 중성 성분을 포함하기 때문에, 작동 압력은 로진 증류 컬럼(108)과 비교하여 헤드 컬럼(111) 및 TOFA 컬럼(115)에서 동일하거나 약간 더 높을 수 있다.

[0044] 로진 증류 컬럼(108)으로부터 얻은 하부 부분(110)의 적어도 일부는 선택적으로 로진 재증류 컬럼(118)에 공급되어 톨유 로진(110)의 재증발/정제를 수행할 수 있으며, 여기서 정제된 톨유 로진(TOR)(119)을 포함하는 증류물이 얻어진다. 하부 로진(120)은 로진 재증류 컬럼(118)으로부터 하부 부분(120)으로서 얻어진다. 재증류 컬럼(118)은 톨유 로진(TOR) 산의 품질을 향상시킬 수 있다. 이는 95-96%의 유리 톨유 로진(TOR) 산을 갖는 TOR 컷(즉, 톨유 로진(119))의 생산을 가능하게 한다. 재증류 컬럼(118)에서의 작동 압력은 로진 증류 컬럼(108)의 작동 압력에 근접할 수 있다. 재증류 컬럼(118)에서 요구되는 작동 압력은, CTO의 디피칭으로부터 운반된 중질 중성 성분의 양 및 로진 재증류 컬럼(118)에 필요한 분리 단계의 수에 따라, 로진 증류 컬럼(108)보다 심지어 100

Pa 내지 300 Pa 낮을 수 있다. 로진 재증류의 하부 온도는 디피칭 온도와 로진 증류 컬럼 하부 온도 사이이다. 분별/증류 컬럼(108, 111, 115, 118)은 컬럼 상부 말단 근처에 환류 장치를 구비할 수 있으며, 여기서 적절한 환류 비가 선택될 수 있다.

- [0045] 원하는 성분을 포함하는 회수된 스트림은 분별/증류 컬럼(108, 111, 115, 118)의 상부 패킹 아래에 설치된 "드로우 트레이(draw tray)"로부터 또는 중간 패킹 아래에 설치된 "드로우 트레이"로부터 배출될 수 있다.
- [0046] 일 실시형태는 임계 위치에서 CTO 분별 플랜트의 최대 작동 온도를 감소시키는 것을 가능하게 한다. 이것은 CTO 분별 플랜트에서 증발 및 재비등을 위한 에너지를 제공하는 가열 시스템의 전체 비용을 감소시킬 수 있는 가능성을 제공한다.
- [0047] 일 실시형태는 고온에서 효율적인 열 회수를 가능하게 하며, 여기서 탈수(124) 단계는 잔류 열로 가열될 수 있다.
- [0048] 이젝터 시스템을 위한 스팀을 생성하기 위해 펌프어라운드 및 SPE에서 열을 회수할 수 있다. 이젝터 시스템은 CTO 분별 플랜트에 진공을 생성하기 위한 가장 통상적인 방식이다. 일 실시형태는 증류 컬럼의 상부 섹션에서 직접 접촉 응축을 이용할 수 있다. 효율적인 열 회수는 CTO 분별 플랜트 내에 필요한 스팀과 관련하여 시스템이 자급 자족하게 한다. 열 회수는 또한 고온 수준의 가열 매체(고온 오일 또는 고압 증기)에 대한 필요성을 감소시킨다.
- [0049] 일 실시형태에서, 로진 증류 컬럼(108) 및/또는 재즈류 컬럼(118)은 성분 분리를 향상시키기 위해 총 배출 트레이, 공급 분배기, 수집기 중력 분배기 및/또는 재수집기를 포함한다.
- [0050] 일 실시형태에서, 스트리핑 스팀은 SPE(105)에서 증발을 향상시키고 톨유 디피칭에서 온도를 감소시키기 위해 이용된다.
- [0051] 일 실시형태에서, SPE 액체(106)는 가스상 공급물(103, 129)의 컬럼 높이와 다른 컬럼 높이에서 증류 컬럼(108)으로 공급된다. SPE 액체는 가스상 공급물(103, 129)보다 더 중질이다; 따라서 SPE 액체(106)는 가스상 공급물(103, 129)과 비교하여 증류 컬럼(108)으로 보다 낮은 높이(하부 파트)에서 공급될 수 있다.
- [0052] 일 실시형태에서, 부분(103, 106 및 129) 중 적어도 하나는 증류 컬럼(108)의 하나 이상의 상이한 높이에서 증류 컬럼(108)으로 공급될 수 있다.
- [0053] 일 실시형태에서, 조톨유 분별 장치는 탈수된 조톨유 CTO(101)를 증발시켜 적어도 로진산 및 지방산을 포함하는 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 TFE 잔류물 부분(104)을 생성시키는 박막 증발기 TFE(102), 및 TFE 잔류물 부분(104)을 증발시켜 디피칭된 톨유를 액체 형태로 포함하는 디피칭된 톨유 부분(106) 및 톨유 피치 TOP를 포함하는 톨유 피치 부분(107)을 포함하는 단거리 증발기 SPE(105)를 포함한다. 그 장치는 상 분리된 오버헤드 증기 부분(129) 및 디피칭된 톨유 부분(106)을 증류시켜, 조 지방산을 포함하는 조 지방산 부분(109), 톨유 로진 TOR을 액체 형태로 포함하는 톨유 로진 부분(110, 131), 및 톨유 로진 TOR을 기상 형태로 포함하는 톨유 로진 부분(131)을 생성하는 증류 컬럼(108)을 더 포함한다. 그 장치는 상기 TOP 부분(107), CFA 부분(109) 및 TOR 부분(110, 131)을 회수하는 수단을 더 포함한다.
- [0054] 또 다른 실시형태에서, 조톨유 분별 프로세스는 SPE에서 CTO 부분의 증발을 수행하여 액체 형태의 디피칭된 톨유 부분 및 톨유 피치 부분을 생성하는 단계를 포함하며, 여기서 상술된 다른 프로세스 단계는 선택적이며 생략될 수 있다.
- [0055] 일 실시형태에서, 도 1에 도시된 프로세스는 바이오매스 기반 물질의 디피칭 및 증류에 이용될 수 있다. 일 실시형태에서, 도 2에 도시된 프로세스는 바이오매스 기반 물질의 분별에 이용될 수 있다. 따라서, UCO, SPO, AF, CTO 및/또는 임의의 다른 바이오매스 기반 물질은 도 1 및/또는 도 2의 원료/공급 원료로서 사용될 수 있다.
- [0056] 따라서, 일 실시형태에서, 프로세스는 단거리 증발기 SPE(105)에서 바이오매스 기반 물질의 증발 가능한 파트를 증발시켜 액체 형태의 디피칭된 경질 부분(106) 및 더 중질인 피치 부분을 생성하는 단계를 포함한다.
- [0057] 일 실시형태에서, 프로세스는 박막 증발기 TFE(102)에서 탈수된 바이오매스 물질을 증발시켜 적어도 유기산 및 중성 유기 성분을 포함하는 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 TFE 잔류물 부분(104)을 생성하는 것을 포함하고, 여기서 액체 형태의 상기 디피칭된 경질 부분(106) 및 상기 더 중질의 피치 부분(107)은 상기 SPE(105)에서 상기 TFE 잔류물 부분(104)을 증발시킴으로써 얻는다. TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 디피칭된 경질 부분(106)은 증류 컬럼(108)에서 증류되어 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분 부분(109), 액체 형태의 제1 더 중질의



유기산 및 중성 유기 성분 부분(110, 131), 및 기체 형태의 제2 더 중질의 유기산 및 중성 유기 성분 부분(110, 131)을 생성하며, 그리고 프로세서는 생성물로서 상기 더 중질의 피치 부분(107), 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분 부분(109), 제1 더 중질의 유기산 및 중성 유기 성분 부분(110, 131), 및 제2 더 중질의 유기산 및 중성 유기 성분 부분(131)을 얻는 단계를 포함한다.

[0058] 일 실시형태에서, 액체 형태의 디피칭된 경질 부분(106)은 액체 형태의 디피칭된 톨유 부분을 포함하고, 더 중질의 피치 부분(107)은 톨유 피치(TOP) 부분을 포함하며, 그리고 프로세스는 박막 증발기 TFE(102)에서 탈수된 조톨유(101)을 증발시켜 적어도 로진산 및 지방산을 포함하는 TFE 오버헤드 증기 부분(103), 및 TFE 잔류물을 포함하는 조톨유 CTO 부분(104)을 생성하며, 여기서 액체 형태의 상기 디피칭된 톨유 부분(106) 및 상기 TOP 부분(107)은 상기 CTO 부분(104)을 상기 SPE(105)에서 증발시킴으로써 얻는다. TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 디피칭된 톨유 부분(106)은 증류 컬럼(108)에서 증류되어 조 지방산 부분 CFA(109), 액체 형태의 톨유 로진 부분 TOR(110, 131), 및 기체 형태의 톨유 로진 부분 TOR(131)을 포함하고, 그리고 프로세스는 TOP 부분(107), CFA 부분(109) 및 TOR 부분(110, 131)을 생성물로서 얻는 단계를 포함한다.

[0059] 일 실시형태에서, TFE 오버헤드 증기 부분(103)은 증류 컬럼(108)에서의 증류 이전에 상 분리(130) 처리되어 TFE 오버헤드 증기 부분(103)으로부터 액체를 제거한다.

[0060] 일 실시형태에서, 디피칭된 경질 부분(106)은 SPE(105)에서의 증발 직후 증류 컬럼(108)에서 증류 처리된다.

[0061] 일 실시 형태에서, 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분 부분(109)(이는 예를 들어, CFA를 포함할 수 있음)은 약 3 중량% 내지 8 중량%의 로진산, 바람직하게는 약 5 중량%의 로진산을 더 포함한다.

[0062] 일 실시형태에서, 더 중질의 피치 부분(107)(이는 예를 들어, TOP를 포함할 수 있음)은 240℃ ~ 320℃, 바람직하게는 260℃ ~ 300℃, 보다 바람직하게는 270℃ ~ 290℃의 SPE 하부 온도에서 회수된다.

[0063] 일 실시형태에서, 증류 컬럼(108)은 랜덤 패킹 컬럼, 구조화된 패킹 컬럼 또는 트레이 컬럼과 같은 패킹 컬럼이다.

[0064] 일 실시형태에서, SPE(105)에서의 증발은 1400 Pa 이하, 바람직하게는 100 Pa 내지 1000 Pa, 보다 바람직하게는 200 Pa 내지 700 Pa, 더욱 바람직하게는 250 Pa 내지 400 Pa의 압력에서 수행된다.

[0065] 일 실시형태에서, 프로세스는 바이오매스 기반 물질(121)을 탈수(124)시켜 물, 경질 유기산, 경질 중성 유기 성분 및 경질 황 화합물(125)과 같은 증발 가능한 유기 및 무기 불순물을 제거하여 탈수된 바이오매스 기반 물질(101)을 생성하고, 및/또는 CTO(121)를 탈수(124)시켜 테레핀유(125) 및 물(125)을 제거하여 탈수된 조톨유(101)를 생성하는 단계를 포함하며, 여기서 탈수(124)는 50-240℃ 온도 및 3-10 kPa 압력에서 증발시킴으로써 수행된다.

[0066] 일 실시형태에서, 프로세스는 재증류 컬럼에서 제1 중질 유기산 및 중성 유기 성분 부분 및/또는 액체 형태의 TOR 부분을 재증류하여, 추가 정제된 부분(119) 및 하부 로진 부분(120)을 생성하며, 여기서 재증류(118)는 디피칭 온도 아래, 및 로진 증류 컬럼(108)의 압력 이하에서 수행된다.

[0067] 일 실시형태에서, 프로세스는 경질 헤드 컬럼(111)에서, CFA 부분(109) 및/또는 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분 부분(109)의 적어도 일부를 증류하여 헤드 컬럼 증류물로서의 경질 헤드 부분(112), 및 헤드 컬럼 하부 부분으로서의 추가 CFA 부분(114) 및/또는 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분 부분(114)을 생성하고, 지방산 컬럼(115)에서 상기 추가 부분(114)을 증류시켜 지방산 컬럼 증류물로서 얻어진 지방산 부분(116) 및 지방산 컬럼 하부 부분으로서 얻어진 하부 오일(117)을 생성하는 단계, 및 경질 헤드 부분(112), 지방산 부분(116) 및 하부 오일(117)을 회수하는 단계를 포함하며, 여기서 경질 헤드 컬럼(111)의 작동 압력은 증류 컬럼(108) 작동 압력 및 지방산 컬럼(115) 작동 압력과 근접한다.

[0068] 일 실시형태에서, 분별 장치는 탈수된 조톨유(101)와 같은 바이오매스 기반 물질을 증발시켜 적어도 로진산 및 지방산을 포함하는 TFE 오버헤드 증기 부분(103), 및 TFE 잔류물 부분(104)을 생성하도록 구성된 박막 증발기 TFE(102), 및 TFE 잔류물 부분(104)을 증발시켜 액체 형태의 디피칭된 경질 부분(106) 및 더 중질의 피치 부분(107)을 생성하도록 구성된 단거리 증발기 SPE(105), 생성된 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 디피칭된 경질 부분(106)을 증류시켜 조 지방산 부분(109), 액체 형태의 제1 로진 부분(110, 131), 및 기체 형태의 제2 로진 부분(131)을 생성하도록 구성된 증류 컬럼(108), 및 상기 부분(107, 109, 110)을 회수하기 위한 수단을 포함한다.

[0069] 일 실시형태에서, TFE(102)는 와이핑된 필름 증발기 또는 폴링 필름 증발기이다.

- [0070] 일 실시형태에서, 적어도 하나의 단거리 증발기 SPE(105)는 탈수된 조톨유(101)와 같은 바이오매스 기반 물질을 디피칭하기 위한 적어도 하나의 박막 증발기 TFE(102)와 직렬 또는 병렬로 사용되며, 여기서 SPE(105)는 TFE(102) 다음에 위치한다.
- [0071] 일 실시형태에서, 프로세스는 물, 경질 유기산, 경질 중성 유기 성분 및 경질 황 화합물(125)과 같은 증발 가능한 유기 및 무기 불순물을 제거하여 탈수된 바이오매스 기반 물질(101)을 생성하기 위해 바이오매스 기반 물질(121)을 탈수시키는 단계(124), 및/또는 테르펜유(125) 및 물(125)을 제거하여 탈수된 조톨유(101)을 생성하기 위해 CTO(121)를 탈수시키는 단계(124), 탈수된 조톨유(101)를 박막 증발기 TFE(102)에서 증발시켜 적어도 하나의 로진산 및 지방산을 포함하는 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 TFE 잔류물을 포함하는 CTO 부분(104)을 생성하는 단계, 생성된 CTO 부분(104)을 단거리 증발기(SPE)(105)에서 증발시켜 액체 형태의 디피칭된 톨유를 포함하는 디피칭된 톨유 부분(106) 및 톨유 피치(TOP) 부분(107)을 생성하는 단계, 생성된 TFE 오버헤드 증기 부분(103) 및 디피칭된 톨유 부분(106)을 증류 컬럼(108)에서 증류시켜 조 지방산을 포함하는 조 지방산 부분(CFA)(109), 액체 형태의 톨유 로진(TOR)을 포함하는 부분(110, 131) 및 기체 형태의 톨유 로진(TOR)을 포함하는 부분(131)을 생성하는 단계, 상기 TOP 부분(107), CFA 부분(109) 및 TOR 부분(110, 131)을 회수하는 단계, 액체 형태의 톨유 로진(TOR)을 포함하는 TOR 부분(110)을 재증류 컬럼(118)에서 재증류시켜, 추가 정제된 TOR 부분(119) 및 하부 로진 부분(120)을 생성하는 단계, 조 지방산을 포함하는 CFA 부분(109)의 적어도 일부를 경질 헤드 컬럼(111)에서 증류시켜, 헤드 컬럼 증류물로서의 경질 헤드 부분(112) 및 헤드 컬럼 하부 부분으로서의 추가 조 지방산 부분(114)을 생성하는 단계, 추가 조 지방산 부분(114)을 지방산 컬럼(115)에서 증류시켜 지방산 컬럼 증류물로서 얻은 톨유 지방산 부분(116) 및 지방산 컬럼 하부 부분으로서 얻은 하부 오일(117)을 생성하는 단계, 및 경질 헤드 부분(112), 톨유 지방산 부분(116) 및 하부 오일(117)을 회수하는 단계를 포함한다.
- [0072] 일 실시형태에서, 경질 헤드 컬럼(111)의 작동 압력은 증류 컬럼(108) 작동 압력 및 지방산 컬럼(115) 작동 압력에 가깝고, 탈수(124)는 50-240°C 온도 및 3-10 kPa 압력에서 증발시킴으로써 수행되고, 및/또는 재증류는 디피칭 온도 아래에서 및 로진 증류 컬럼(108)의 압력 이하에서 수행된다.
- [0073] 일 실시형태에서, 프로세스는 불순물(126)을 제거하기 위한 정제(122)에 의해 바이오매스 기반 물질(121), 조톨유(121), TOP 부분(107), 더 경질의 유기산 및 중성 유기 성분 부분(109), 더 중질의 피치 부분(107), 및 CFA 부분(109) 중 적어도 하나를 처리하는 것을 더 포함한다.
- [0074] 일 실시형태에서, 프로세스는 증류 컬럼(108)에서 증류하기 이전에 TFE 오버헤드 증기 부분(103)을 상 분리(130) 처리하여 TFE 오버헤드 증기 부분(103)으로부터 액체를 제거하는 단계를 더 포함한다.
- [0075] 일 실시형태는 바이오매스 기반 물질 및/또는 CTO 분별에서 생성된 더 중질의 피치 부분/TOP의 양을 최소화하고, 귀중한 화학물질 및 재생 가능한 연료의 생산을 위한 높은 수율의 원료를 얻는 것을 가능하게 한다.
- [0076] 예시적인 실시형태는 물로 처리하기 위한 폐수가 적고, 필터 보조 여과를 위해 더 적은 고품 폐기물이 생성되고, 가열 및 냉각 설비가 덜 필요하고, 특정 스트림의 여과가 더 용이하게 달성될 수 있고, 특정 스트림의 불순물 레벨이 보다 낮게 달성될 수 있는 프로세스가 가능하다.
- [0077] 예시적인 프로세스는 CTO 분별 플랜트의 보다 낮은 투자 비용을 가능하게 하는 한편, 보다 우수한 수율의 톨유 수지를 얻을 수 있다. 보다 가벼운 작동 조건의 결과, 반응 전환을 감소시키고 더 나은 증기-액체 평형에 의해, 톨유 로진(TOR)의 수율이 2%(CTO 공급의 4.5 EUR 마진 증가/t) 증가하게 된다.
- [0078] 조톨유(CTO) 분별에서, 피치는 TFE(들) 및 SPE(들)를 직렬로 사용하여 탈수된 조톨유로부터 제거되고, 여기서 CTO는 통상적으로 20 내지 40 중량%의 로진산, 35 내지 60 중량%의 지방산 및 5 내지 30 중량%의 중성 성분, 예컨대 불검화물, 테르펜유 및 물로 구성된다.
- [0079] 실시예 1: 박막 증발기 디피칭 대 단거리 증발기 디피칭, 피치에 대한 로진산 및 지방산 손실
- [0080] 실시예 1은 두 개의 TFE를 직렬로 연결한 CTO 디피칭과 도 1에서 설명한 실시형태의 차이를 강조한다. 이들 디피칭 대안에 대한 연구가 수행되었다. 박막 증발기는 플래시 단계로서 모델링되었다. 단거리 증발기 모델에서는, 플래시 단계 이후에 응축 단계가 추가되었다.
- [0081] 디피칭에 대한 공급물은 31 중량%의 유리 로진산, 45 중량%의 유리 지방산 및 24 중량%의 중성 성분, 예컨대 불검화물, 산화된 로진 및 에스테르로 이루어졌다.
- [0082] 두 개의 TFE를 직렬로 사용할 때(즉, 제2 디피칭 증발기가 TFE일 때, 마지막 TFE의 최종 온도는 제한 팩터이며,

통상적으로 250-320℃이다. 일반적인 관심사는 너무 높은 온도가 열화 반응을 증가시키고 최종 생성물 품질에 영향을 미친다는 것, 예를 들면 로진 생성물을 어둡게 한다는 것이다. 이 연구에서, 온도는 300℃로 설정되었다. 디피칭 증발기에서의 압력은 로진 증류 컬럼에서의 압력 강하 및 디피칭에서 로진 증류 컬럼으로의 공급 라인에서의 압력 강하에 의존한다.

[0083] 도 2에 따라 제2 TFE를 SPE로 변경하는 것에 의해, 상당히 낮은 압력이 사용될 수 있는데, 그 이유는 예를 들어 로진 증류 컬럼의 상부 또는 별도의 진공 시스템으로 향하는 가스 스트림을 응축 섹션이 최소화하기 때문이다. 이 예에서, SPE는 3 mbar(300 Pa)의 압력에서 작동하였다.

[0084] 표 1은 SPE와 TFE 디피칭 간의 차이점을 보여준다. TFE+TFE 대안에 대한 두 가지 작동 지점을 280℃와 300℃에서 연구하였다. TFE+SPE 대안(즉, 제2 디피칭 증발기는 SPE임)을 280℃에서 연구하였다. 표 1에서 알 수 있듯이, SPE를 제2 디피칭 증발기로 이용한 결과 하부 배출구에서 심지어 20℃ 차이가 있더라도 톨유 피치로부터 톨유 로진 및 지방산의 회수가 상당히 양호해졌다. 실제로, 이것은 지방산과 로진산의 보다 우수한 수율로 전환된다. 또한, 가열 듀티는 개선된 증기-액체 평형으로 인해 감소된다. 응축 듀티는 예를 들어 저압 증기 발생에 활용될 수 있다.

[0085] 또한, 두 가지 대안이 동일한 온도에서 작동되었다면 피치에 대한 로진산 손실은 비 경제적이 될 수 있다고 결론지을 수 있다. 따라서, SPE가 마지막 디피칭 장치로 사용되면 TFE가 제2 디피칭 장비로 사용하는 일반적인 솔루션에 비해 유리하다는 것이 분명하다.

### 표 1

[0086] 제2 디피칭 증발기로서의 박막 증발기와 단거리 증발기의 비교

비교 유닛	제2 디피칭 증발기		
	박막 증발기	박막증발기	단거리 증발기
열 듀티 (kW)	869	762	696
응축 듀티 (kW)	-	-	999
피치 배출 온도 (℃)	300	280	280
압력 (mbar)	15	15	3
피치 중의 유리 로진산 중량%	8.3%	17.7%	3.2%
피치 중의 유리 지방산 중량%	2.0%	4.3%	0.8%
피치 중의 중성 성분 중량%	89.7%	78.0%	96.1%

[0087] 실시예 2: 박막 증발기 디피칭 대 단거리 증발기 디피칭, 열화 반응톨유 지방산 및 로진산은 증류시 분해되는 것으로 알려져있다. 열화 반응은 온도-시간 의존적이다. 업계에서 일반적으로 알려진 것은 열화 속도를 추정하는 간단한 원리이다: 260℃ 초과시, 분해도는 매 5℃ 온도 상승마다 두배가 된다.

[0088] 실시예 2에서는, 제2 디피칭 증발기에서의 지방산과 스테롤 간의 에스테르화 반응이 보다 상세히 연구된다. 그러나, 그 목적은 반응에 대한 상세한 속도론 모델을 제시하는 것이 아니라, 오히려 제2 디피칭 증발기에서 보다 낮은 디피칭 온도의 잠재성을 설명하기 위한 것이다. 고려된 하부 온도는 TFE에서 300℃ 및 SPE에서 280℃였다.

[0089] 스테롤과 리놀레산의 에스테르화 반응에 대한 키네틱 데이터를 사용하여 모든 지방산 간의 에스테르화 반응을 근사화했다(Tolvanen, P. et al., 2014, 스테아릴 알코올 및 스테롤과 지방산 및 단쇄 카르복실산의 에스테르화 (Esterification of Fatty Acids and Short-Chain Carboxylic Acids with Stearyl Alcohol and Sterols), ACS Sustainable Chemical Engineering, Volume 2, pp. 537-545). 에스테르화 평갈부터의 결과는 표 2에 제시된다. 알 수 있듯이, 제2 디피칭 증발기로서의 SPE는 가능성있는 반응을 효과적으로 완화시켰다. 지방산과 스테롤 간의 에스테르화만이 톨유 정련에서 발생하는 유일한 분해 반응이 아니라는 점도 주목해야 한다. 다른 반응, 예를 들어 디카르복실화, 이합체화 및 로진산의 에스테르화도 또한 상승된 온도에서 일어난다. 표 2에 나타난 바와 같이, 에스테르화 지방산의 비율이 낮을수록 반응 속도 계수  $k_1$ 이 낮아지고, 얻어진 분별 생성물의 양이 많아진다(즉, 에스테르화에 의해 공급물질의 비율이 낮아진다).

### 표 2

[0090]

다른 제2 디피칭 증발기에서의 반응 평가

비교 유닛	TFE		SPE	
(증류소로의 초기 공급과 비교하여) 제2 디피칭 스테이지에서 에스테르화된 지방산	0.41%		0.11%	
증발기 섹션	상부 파트	하부 파트	상부 파트	하부 파트
반응 속도 계수 $k_1$ (mol/minL)	0.49	3.36	0.03	1.62
지방산의 농도 (mol/L)	0.86	0.06	0.86	0.02
스테롤의 농도 (mol/L)	0.19	0.37	0.19	0.34

[0091]

실시예 3: 로진 컬럼 설계에 대한 단거리 디피칭 효과의 영향디피칭에 SPE를 사용함으로써, 로진 컬럼으로의 공급물이 부분적으로 액화된다. 비교시, TFE 디피칭만으로, 별도의 응축기가 사용되지 않는한 공급물은 완전히 증기 상태이다. 공급물이 완전히 기화되면, 로진 컬럼의 상부에 보다 큰 증기 부하가 존재한다. 따라서, 정류 섹션이 스트리핑 섹션보다 상당히 넓은 로진 컬럼 설계가 필요하다. 본 발명자의 경험에 따르면, 상부 섹션은 통상적으로 로진 컬럼의 압력 강하의 대부분을 일으키고, 이는 로진 컬럼의 하부 섹트 온도를 증가시킨다. 즉, 정류 섹션은 일반적으로 너무 협소하다.

[0092]

SPE 디피칭에 의해, 정류 섹션의 증기 부하가 감소한다. 반면에, 증기 부하는 약간 증가된 재비등 듀티로 인해 스트리핑 섹션에서 증가한다. 전반적인 컬럼 설계는 훨씬 더 균등하게 분포된 컬럼을 만들어내며, 이는 그 제조를 더 용이하게 한다. 이것은 특히 정류 섹션의 직경이 4m를 넘을 수 있는 대형 로진 컬럼의 경우 환영된다. 구조화되거나 또는 무작위적인 패키징이 있는 넓은 컬럼은 잘못된 분포의 위험을 증가시킬 수 있어 컬럼의 이론적 스테이지 수가 줄어들 수도 있음이 우려된다. 이것은 견고한 액체 분배기 설계에 더 많은 스트레스를 가하게 한다.

[0093]

표 3은 디피칭 유닛에 대해 공급이 동일한 상기 제시된 대안들 간의 비교를 나타낸다. 보다 균일한 크기의 로진 컬럼 이외에도, 전체 컬럼 및 패키징 볼륨이 역시 감소되었다. 이것은 용기 및 패키징 비용 절감에 직접적으로 적용된다.

### 표 3

[0094]

상이한 제2 디피칭 증발기가 있는 로진 컬럼 설계의 비교

로진 컬럼 설계		
비교 유닛	박막 증발기 디피칭을 이용	단거리 디피칭을 이용
컬럼 직경 (m)	정류 섹션: 2.4 스트리핑 섹션: 1.2	정류 섹션: 2.2 스트리핑 섹션: 1.6
컬럼 체적 (m <sup>3</sup> )	82.4	75.6

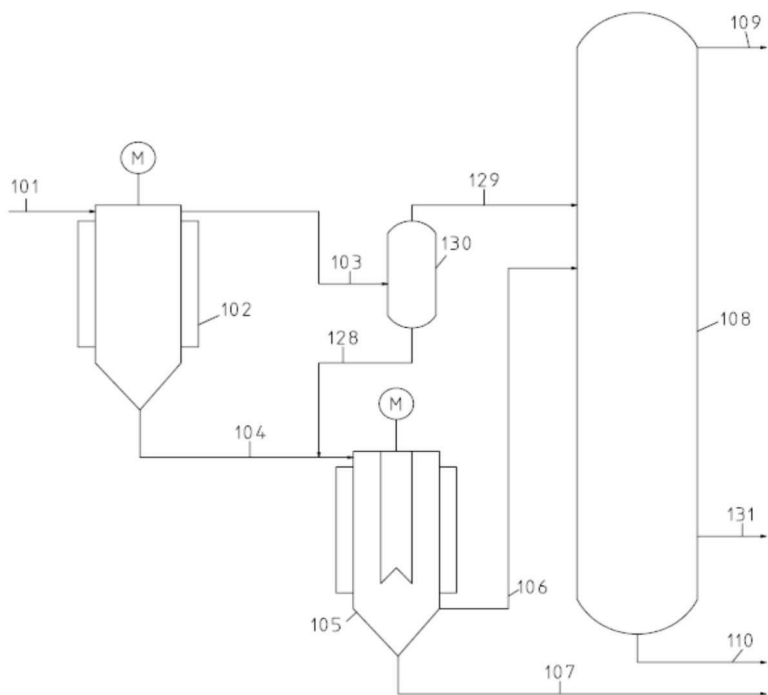
[0095]

기술이 발전함에 따라, 본 발명의 개념이 다양한 방식으로 구현될 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다. 본 발명 및 그 실시형태는 상술한 예들에 한정되지 않고 청구범위 내에서 변경될 수 있다.

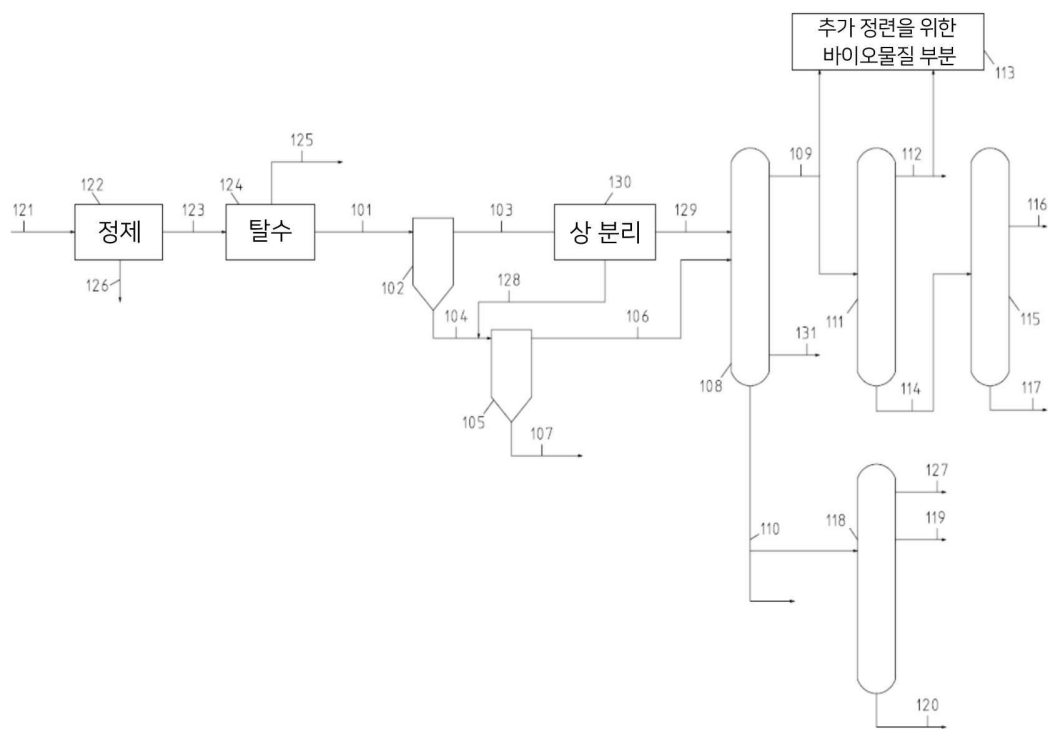


도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 13

【변경전】

제3 항에 있어서, 상기 방법은, 상기 제1 더 중질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(110) 및/또는 액체 형태의 상기 TOR 부분(110)을 재증류 컬럼(118)에서 재증류시켜, 추가 정제된 로진 부분(119) 및 하부 로진 부분(120)을 생성하는 단계를 더 포함하고, 상기 재증류(118)는 디피칭 온도 아래 및 상기 증류 컬럼(108)의 압력 이하에서 수행되는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.

【변경후】

제3 항에 있어서, 상기 방법은, 상기 제1 더 중질의 유기산 및 중성 유기 성분들 부분(110) 및/또는 액체 형태의 상기 TOR 부분(110)을 재증류 컬럼(118)에서 재증류시켜, 추가 정제된 로진 부분(119) 및 하부 로진 부분(120)을 생성하는 단계를 더 포함하고, 상기 재증류(118)는 디피칭 온도 아래 및 상기 증류 컬럼(108)의 압력 이하에서 수행되는, 바이오매스 기반 물질을 분별하는 방법.