



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0106298  
(43) 공개일자 2008년12월04일

(51) Int. Cl.

*C10G 3/00* (2006.01) *C10L 1/08* (2006.01)  
*C11C 1/08* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7023416

(22) 출원일자 2008년09월25일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년09월25일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/001688

국제출원일자 2007년02월27일

(87) 국제공개번호 WO 2007/098928

국제공개일자 2007년09월07일

(30) 우선권주장

60/777,303 2006년02월28일 미국(US)

(71) 출원인

그라세 게엠베하 운트 캄파니 카게

독일 데-67545 보름스 인 데어 홀레르헵케 1

(72) 발명자

자랄푸어 마썸우드

독일 67105 쉬퍼스타트 프리센스트라쎄 6

페이지 이안

독일 76139 칼스루헤 칼스루허 스트라쎄 54베

(74) 대리인

김창세, 장성구

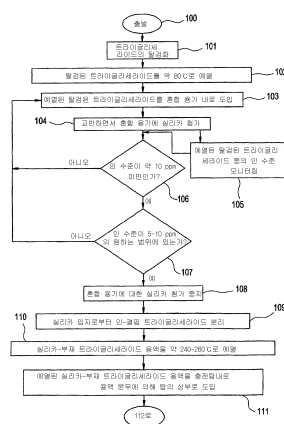
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 바이오디젤 연료 제조를 위한 흡착제 입자 사용 물리적 정제 방법

(57) 요약

흡착제 입자들을 사용하는 물리적 정제 공정이 개시된다. 이 물리적 정제 공정은 바이오디젤 연료 전구체 및 바이오디젤 연료의 제조에 사용될 수 있다.

대표도 - 도1a



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 탈검된(degummed) 트라이글리세라이드를 복수 개의 흡착제 입자와 접촉시켜 상기 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 감소시킴으로써 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 형성하는 단계;
- (b) 상기 복수 개의 흡착제 입자로부터 상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 분리하여 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물을 형성하는 단계; 및
- (c) 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물을 스트리핑 매질(stripping medium)과 접촉시켜 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양을 감소시킴으로써 바이오디젤 연료 전구체를 형성하는 단계

를 포함하되, 탈취 단계는 포함하지 않는, 바이오디젤 연료 전구체의 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 바이오디젤 연료 전구체를 하나 이상의 알코올과 반응시켜 글리세린과 함께 알킬 에스터를 형성하는 단계; 및

상기 알킬 에스터로부터 상기 글리세린을 제거하여 바이오디젤 연료를 형성하는 단계

를 추가로 포함하는, 방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a) 후 및 상기 단계 (b) 전에 건조 단계를 추가로 포함하는, 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a)가 상기 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 약 2 ppm 내지 약 10 ppm의 양으로 감소시키는, 방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (c)가 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양을, 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물의 총 중량을 기준으로 약 0.04 중량% 내지 약 0.20 중량%의 양으로 감소시키는, 방법.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (c)에서, 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물의 평균량이 약 60분 미만의 시간 동안 상기 스트리핑 매질과 접촉되는, 방법.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (c)에서, 흡착제-부재(absorbent-free) 트라이글리세라이드 생성물의 평균량이 약 30분 미만의 시간 동안 상기 스트리핑 매질과 접촉되는, 방법.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (c)에서, 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물의 평균량이 약 20분 미만의 시간 동안 상기 스트리핑 매질과 접촉되는, 방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (c)에서, 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물의 평균량이 약 10분 미만의 시간 동안 상기 스트리핑 매질과 접촉되는, 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (c)가 제 1 단부 및 상기 제 1 단부의 반대쪽에 제 2 단부를 갖는 탑(column) 내에서 수행되되, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물은 상기 제 1 단부로 도입되어 상기 제 2 단부로 유출되고, 상기 스트리핑 매질은 상기 제 2 단부로 도입되어 상기 제 1 단부로 유출되며,

흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물의 평균량이 약 60분 미만의 시간 동안 상기 탑 내에 있는, 방법.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 바이오디젤 연료 전구체가 색상 및 트라이글리세라이드 냄새를 갖는, 방법.

#### 청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 바이오디젤 연료 전구체.

#### 청구항 13

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 바이오디젤 연료.

#### 청구항 14

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바이오디젤 연료를 연소 엔진에 사용하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 15

탈검된 트라이글리세라이드를 복수 개의 흡착제 입자와 접촉시켜 상기 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 감소시킴으로써 약 1 ppm 초과 내지 약 10 ppm의 인을 갖는 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 형성하는 단계;

상기 복수 개의 흡착제 입자로부터 상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 분리하여 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물을 형성하는 단계; 및

상기 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물을 스트리핑 매질과 접촉시켜 상기 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양을 감소시킴으로써 바이오디젤 연료 전구체를 형성하는 단계

를 포함하며, 이때 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물의 평균량이 약 5분 미만의 시간 동안 상기 스트리핑 매질과 접촉되는, 바이오디젤 연료 전구체의 제조 방법.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 바이오디젤 연료 전구체가, 상기 바이오디젤 연료 전구체의 총 중량을 기준으로 약 0.04 내지 약 0.20 중량%의 유리 지방산을 갖는, 방법.

#### 청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항의 방법에 의해 제조된 바이오디젤 연료 전구체.

#### 청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 바이오디젤 연료 전구체를 하나 이상의 알코올과 반응시켜 글리세린과 함께 알킬 에스터를 형성하는 단계;  
및

상기 알킬 에스터로부터 상기 글리세린을 제거하여 바이오디젤 연료를 형성하는 단계  
를 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 19

제 1 항 내지 제 11 항, 제 15 항, 제16항 및 제 18 항 중 어느 한 항의 방법을 수행하기 위한 장치.

#### 청구항 20

탈검된 트라이글리세라이드를 복수 개의 흡착제 입자와 접촉시켜 상기 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인지질 함량을 감소시킴으로써 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 형성하는 데 적합한 혼합 용기;

상기 혼합 용기와 동일 라인에 있고, 상기 복수 개의 흡착제 입자로부터 상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 분리하여 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물을 형성하는 데 적합한 여과 장치; 및

상기 여과 장치와 동일 라인에 있고, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물을 스트리핑 매질과 접촉시켜 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양을 감소시킴으로써 바이오디젤 연료 전구체를 형성하는 데 적합한 충전탑

을 포함하되, 탈취 장치는 포함하지 않는, 바이오디젤 연료 전구체의 제조 장치.

#### 청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 충전탑과 동일 라인에 있고, 상기 바이오디젤 연료 전구체를 하나 이상의 알코올과 반응시켜 글리세린과 함께 알킬 에스터를 형성하는 데 적합한 반응 용기; 및

상기 반응 용기와 동일 라인에 있고, 상기 알킬 에스터로부터 상기 글리세린을 제거하여 바이오디젤 연료를 형성하는 데 적합한 분리 단위장치

를 추가로 포함하는, 장치.

#### 청구항 22

제 20 항에 있어서,

상기 혼합 용기 및 상기 여과 장치와 동일 라인에 있고, 상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드 및 흡착제 입자를 건조하는 데 적합한 진공 건조기 또는 진공 표백기(bleacher)를 추가로 포함하는, 장치.

#### 청구항 23

제 20 항에 있어서,

상기 충전탑과 동일 라인에 있고, 바이오디젤 연료 전구체, 바이오디젤 연료 또는 둘 다를 저장하는 데 적합한 하나 이상의 저장 용기를 추가로 포함하는, 장치.

#### 청구항 24

제 20 항에 있어서,

상기 충전탑과 동일 라인에 있고, 상기 충전탑 내에 대기압보다 낮은 시스템 압력을 제공하는 데 적합한 진공

시스템을 추가로 포함하는, 장치.

## 청구항 25

제 23 항에 있어서,

상기 시스템 압력이 약 1 mbar 내지 약 10 mbar인, 장치.

## 청구항 26

탈검된 트라이글리세라이드를 복수 개의 흡착제 입자와 접촉시켜 상기 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 감소시킴으로써 약 2 ppm 초과 내지 약 10 ppm의 인을 갖는 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 형성하는 단계; 및

상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 바이오디젤 연료 전구체로 전환하는 단계

를 포함하는, 바이오디젤 연료 전구체의 제조 방법.

## 명세서

### 기술분야

- <1> 본 발명은 바이오디젤 연료를 제조하기 위해 추가 가공될 수 있는 바이오디젤 연료 전구체의 제조를 위한 물리적 정제 방법 및 장치에 관한 것이다.

### 배경기술

- <2> 비용-효율적인 방식으로 탈검된(degummed) 트라이글리세라이드로부터 인지질, 동반된 미량 원소 및 유리 지방산을 효율적이고 효과적으로 제거하는 방법이 당업계에 필요하다.

### <3> 발명의 개요

- <4> 본 발명은 바이오디젤 연료 전구체 및 바이오디젤 연료의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 탈검된 트라이글리세라이드로부터 인지질, 동반된 미량 원소, 예컨대 Ca, Mg 및 Fe, 및 유리 지방산을 비용-효율적인 방식으로 제거하여 바이오디젤 연료를 형성하기 위해 추가 가공될 수 있는 바이오디젤 연료 전구체를 제조한다. 개시된 방법은 바이오디젤 연료 전구체를 형성하는 데 적합하며, 유출수의 발생이 없고, 비교적 복잡한 설비 및 비교적 고-비용적이고 시간-소모적인 공정 단계들, 예컨대 탈취 단계가 필요 없다.

- <5> 본 발명은 바이오디젤 연료 전구체의 제조 방법에 관한 것이다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 바이오디젤 연료 전구체의 제조 방법은 탈검된 트라이글리세라이드를 복수 개의 흡착제 입자와 접촉시켜 상기 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 감소시킴으로써 약 2 ppm 내지 약 10 ppm의 인을 갖는 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 형성하는 단계; 및 상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 바이오디젤 연료 전구체로 전환하는 단계를 포함한다. 인지질-결핍 트라이글리세라이드의 바이오디젤 연료 전구체로의 전환은 에스터교환 단계를 포함하는 하나 이상의 공정 단계들을 포함할 수 있다.

- <6> 다른 예시적인 실시양태에서, 바이오디젤 연료 전구체의 제조 방법은 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 스트리핑 매질(stripping medium)과 접촉시켜, 상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드 내의 유리 지방산의 양을 상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드의 총 중량을 기준으로 0.04 중량% 내지 약 0.20 중량%의 양으로 감소시킴으로써 바이오디젤 연료 전구체를 생성하는 단계를 포함한다.

- <7> 또 다른 예시적인 실시양태에서, 바이오디젤 연료 전구체의 제조 방법은 탈검된 트라이글리세라이드를 복수 개의 흡착제 입자와 접촉시켜 상기 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 감소시킴으로써 약 1 ppm 내지 약 10 ppm의 인을 갖는 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 형성하는 단계; 상기 복수 개의 흡착제 입자로부터 상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 분리하여 흡착제-부재(absorbent-free) 트라이글리세라이드 생성물을 형성하는 단계; 및 상기 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물을 스트리핑 매질과 접촉시켜, 상기 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양을 감소시킴으로써 바이오디젤 연료 전구체의 총 중량을 기준으로 약 0.20 중량%의 미만의 유리 지방산을 갖는 바이오디젤 연료 전구체를 형성하는 단계를 포함한다. 상기 바이오디젤 연료 전구체를 제조하는 상술된 방법들 중 임의 방법에서는, 에스터교환 단계를 이용하여 상기 바이오디젤 연료 전구체를 바이오디젤 연료로 전환하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

- <8> 본 발명은 또한 바이오디젤 연료의 제조 방법에 관한 것이다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 바이오디젤 연료의 제조 방법은 탈검된 트라이글리세라이드를 복수 개의 흡착제 입자와 접촉시켜 상기 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 감소시킴으로써 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 형성하는 단계; 상기 복수 개의 흡착제 입자로부터 상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 분리하여 흡착제-처리된(absorbent-treated) 트라이글리세라이드 생성물을 형성하는 단계; 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물을 스트리핑 매질과 접촉시켜 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양을 감소시킴으로써 바이오디젤 연료 전구체를 형성하는 단계; 상기 바이오디젤 연료 전구체를 하나 이상의 알코올과 반응시켜 글리세린과 함께 알킬 에스터를 형성하는 단계; 및 상기 알킬 에스터로부터 상기 글리세린을 제거하여 바이오디젤 연료를 형성하는 단계를 포함한다.
- <9> 본 발명은 또한 바이오디젤 연료 전구체 및/또는 바이오디젤 연료를 제조하는 데 사용될 수 있는 장치에 관한 것이다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 바이오디젤 연료의 제조에 적합한 장치는 탈검된 트라이글리세라이드를 복수 개의 흡착제 입자와 접촉시켜 상기 탈검된 트라이글리세라이드 내의 인지질의 양을 감소시킴으로써 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 형성하는 데 적합한 혼합 용기; 상기 혼합 용기와 동일 라인에 있고, 상기 복수 개의 흡착제 입자로부터 상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 분리하여 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물을 형성하는 데 적합한 여과 장치; 및 상기 여과 장치와 동일 라인에 있고, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물을 스트리핑 매질과 접촉시켜 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양을 감소시킴으로써 바이오디젤 연료 전구체를 형성하는 데 적합한 충전탑(packed column)을 포함한다. 이 장치는 상기 충전탑과 동일 라인에 있고, 상기 바이오디젤 연료 전구체를 하나 이상의 알코올과 반응시켜 글리세린과 함께 알킬 에스터를 형성하는 데 적합한 반응 용기; 및 상기 반응 용기와 동일 라인에 있고, 상기 알킬 에스터로부터 상기 글리세린을 제거하여 바이오디젤 연료를 형성하는 데 적합한 분리 단위장치를 추가로 포함할 수 있다.
- <10> 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 제조된 바이오디젤 연료 전구체에 관한 것이다. 바이오디젤 연료 전구체는 바이오디젤 연료를 제조하기 위해 추가 가공될 수 있는데, 이때 바이오디젤 연료 전구체 및/또는 바이오디젤 연료의 색상이나 냄새와 같은 걱정거리가 없다. 생성되는 바이오디젤 연료는 다른 기존의 연료, 예컨대 디젤 연료를 대신하여 연소 엔진에 사용될 수 있다.
- <11> 본 발명의 상기 및 다른 특징들 및 이점들은 하기에 개시된 실시양태들의 상세한 설명 및 첨부된 청구의 범위를 검토한 후에 명백해질 것이다.

### 발명의 상세한 설명

- <14> 본 발명 원리의 이해를 돕기 위해, 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시양태들을 특정 용어로 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 그 특정 용어의 사용으로 제한되는 것으로 이해되어서는 아니 된다. 논의 대상인 본 발명 원리의 추가의 변경 및 그러한 추가의 용도는 본 발명이 속하는 기술 분야의 보통의 숙련자에게는 통상적으로 발생되는 것이라고 생각된다.
- <15> 본 발명은 바이오디젤 연료 전구체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 바이오디젤 연료의 제조 방법 및 제조된 바이오디젤 연료에 관한 것이다. 본 발명은 또한 바이오디젤 연료 전구체 및 바이오디젤 연료를 제조할 수 있는 장치에 관한 것이다. 바이오디젤 연료 전구체 및 바이오디젤 연료의 예시적인 제조 방법이 이하에 설명된다.
- <16> I. 바이오디젤 연료 전구체의 제조 방법
- <17> 본 발명은 바이오디젤 연료 전구체의 제조 방법에 관한 것이다. 바이오디젤 연료 전구체의 제조 방법은 다수의 공정 단계들을 포함하며, 이들 중 일부가 이하에 설명된다.
- <18> A. 바이오디젤 연료 전구체의 제조 단계
- <19> 본 발명의 바이오디젤 연료 전구체를 제조하는 데 하기의 단계들이 사용될 수 있다.
- <20> 1. 탈검화 단계(degumming step)
- <21> 조질의 트라이글리세라이드는, 본 발명의 방법을 사용하여 가공되기 이전에 탈검화 단계를 겪으며, 이때 "검(gum)"(예컨대, 본원에서는 인지질(phospholipid) 및 포스파타이드(phosphatide)로 지칭됨)이 상기 트라이글리세라이드로부터 제거된다. 전형적인 탈검화 단계에서는, 트라이글리세라이드를 상기 트라이글리세라이드로부터

검(예컨대, 인지질 및/또는 포스파타이드)을 제거하는 데 적합한 지배 반응(controlled reaction) 처리하여 약 70 ppm 미만의 인, 및 전형적으로는 50 ppm 미만의 인을 갖는 탈검된 트라이글리세라이드를 수득한다. 임의의 통상적인 탈검화 단계를 사용하여 본 발명의 방법에 사용하기 위한 탈검된 트라이글리세라이드를 제조할 수 있다.

<22> 적합한 통상적인 탈검화 단계는 산 탈검화 단계(예컨대, 인산, 시트르산 등과 같은 산 및 물을 조질 또는 물-탈검된 트라이글리세라이드에 첨가한 후, 원심분리하여 상기 트라이글리세라이드 내의 포스파타이드의 양을 감소시킴); 부분 중화 탈검화 단계(예컨대, 인산, 시트르산 등과 같은 산 및 물을 조질 또는 물-탈검된 트라이글리세라이드에 첨가하고, 상기 혼합물을 부분 중화한 후, 원심분리하여 상기 트라이글리세라이드 내의 포스파타이드의 양을 감소시킴); 효소적 탈검화 단계(예컨대, 산 및 물을 조질 또는 물-탈검된 트라이글리세라이드에 첨가한 다음, 냉각/NaOH/효소 첨가/혼합 단계 후, 가열/원심분리하여 상기 트라이글리세라이드 내의 포스파타이드의 양을 감소시킴); 및 건식 효소적 탈검화 단계(예컨대, 산 및 소량의 물을 조질 또는 물-탈검된 트라이글리세라이드에 첨가한 후, 냉각/NaOH/효소 첨가/혼합 단계)를 포함하나, 이들로 제한되지 않는다.

<23> 탈검화 공정은 미국 특허 제4,049,686호, 제4,588,745호, 제4,609,500호, 제4,629,588호, 제4,698,185호, 제4,927,544호, 제5,008,047호, 제5,069,829호, 제5,079,208호, 제5,239,096호, 제5,298,638호, 제5,626,756호, 제5,696,278호, 제6,111,120호, 제6,346,286호 및 제6,797,172호에 설명되어 있으며, 이들의 모든 발명 주제들을 그 전체로서 본원에 참고로 인용한다.

<24> 상술된 탈검화 단계들 중 임의의 단계로부터 생성된 탈검된 트라이글리세라이드는 이하에 설명되는 바와 같은 본 발명의 공정 단계들을 사용하여 추가 가공될 수 있다. 전형적으로, 상술된 탈검화 단계들 중 임의의 단계로부터 생성된 탈검된 트라이글리세라이드는 70 ppm 미만의 인, 및 더욱 전형적으로는 50 ppm 미만의 인을 함유하며, 이는 이하에 설명되는 공정 단계들을 사용하여 더욱 낮아진다.

<25> 2. 흡착제 처리 단계

<26> 본 발명의 방법에서는, 탈검된 트라이글리세라이드를 흡착제 입자와 접촉시켜 인지질 및 기타 미량 원소들을 바람직한 수준으로 제거한다. 전형적으로, 흡착제 처리 단계는 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 약 10 ppm 미만, 전형적으로는 약 1 ppm 내지 약 10 ppm, 및 더욱 전형적으로는 약 2 ppm(또는 약 3, 약 4, 약 5 또는 약 6 ppm) 내지 약 10 ppm으로 감소시킨다.

<27> 본 발명의 상기 단계에서는, 임의의 상업적으로 입수가 가능한 흡착제 입자들이 탈검된 트라이글리세라이드와의 접촉을 위해 사용될 수 있으며, 유기(예컨대, 천연 및 합성 중합체 등) 및/또는 무기 재료(예컨대, 점토, 실리카, 알루미늄 등과 같은 무기 산화물)를 포함하는 천연 또는 합성 흡착제를 포함한다. 예로는 천연 미네랄, 가공/활성 미네랄, 몬모릴로나이트, 애타폴자이트, 벤토나이트, 펠리고르스카이트, 백토(Fuller's earth), 다이아토마이트, 스멕타이트, 호르마이트, 석영 모래, 석회석, 카올린, 볼 점토, 활석, 납석, 펄라이트, 나트륨 실리케이트, 나트륨 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 마그네슘 알루미늄 실리케이트, 실리카 수화겔, 실리카 겔, 콜로이달 실리카, 훈증 실리카, 침강 실리카, 투석성 실리카, 섬유성 재료, 셀룰로오스, 셀룰로오스 에스터, 셀룰로오스 에터, 미정질 셀룰로오스, 알루미늄 제올라이트, 녹말, 분자체, 규조토, 이온 교환 수지, 크기 배제 크로마토그래피 수지, 킬레이트화 수지, 왕겨재, 역상 실리카, 표백용 점토 및 모든 종류의 활성 탄소, 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 상업적으로 입수가 가능한 실리카로는 그레이스(W.R. Grace, 메릴랜드주 콜럼비아)에서 시판되는 트라이실(TrySyl<sup>®</sup>) 실리카 수화겔 입자를 들 수 있으나, 이로 제한되지 않는다. TrySyl<sup>®</sup> 실리카 수화겔 입자에 대한 설명은 미국 특허 제5,336,794호, 제5,231,201호, 제4,939,115호, 제4,734,226호 및 제4,629,588호에서 찾을 수 있으며, 이들 각각의 발명 주제를 그 전체로서 본원에 참고로 인용한다.

<28> 이 단계에서는, 조절된 양의 흡착제 입자들이 탈검된 트라이글리세라이드와 혼합된다. 효과량의 흡착제 입자들을 사용하여 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 바람직한 수준(예컨대, 전형적으로는 1 ppm 내지 약 10 ppm)으로 감소시킨다. 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 감소시키는 데 필요한 흡착제 입자들의 효과량은 사용되는 흡착제 입자들의 종류 및 출발 탈검된 트라이글리세라이드에 따라 다르다. 하나의 바람직한 본 발명의 실시양태에서는, 그레이스(메릴랜드주 콜럼비아)에서 시판되는 효과량의 TrySyl<sup>®</sup> 실리카 수화겔 입자가 사용된다. 예를 들어, 식용유의 제조에서 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 감소시키기 위해 효과량의 TrySyl<sup>®</sup> 실리카 수화겔 입자들의 사용을 개시한 유럽 특허출원 EP 0185 182 A1 및 EP 05707 424 A1 참조(이들 각각의 발명 주제를 그 전체로서 본원에 참고로 인용한다). 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 바



람직한 수준으로 감소시키는 데는 더 적은 농도의 TrySyl<sup>®</sup> 실리카 수화겔 입자들(예컨대, 실리카 입자들의 질량 대 탈검된 트라이글리세라이드의 질량 또는 부피의 비)이 필요한데, 이는 TrySyl<sup>®</sup> 실리카 수화겔 입자들의 월등한 흡착능 때문인 것으로 밝혀졌다.

<29> 전형적으로, 탈검된 트라이글리세라이드는 그 탈검된 트라이글리세라이드로부터 인지질 및 미량 금속을 효과적으로 제거하기 위해 약 15분 내지 약 45분 범위의 시간 동안 대기압 하에서 흡착제 입자들과 혼합된다. 몇몇 실시양태에서는, 약 15분 내지 약 20분 범위의 시간(예컨대, 초기의 접촉에서부터 건조 단계의 개시시까지의 전체 혼합 시간) 내에서 흡착제 입자들을 사용한 탈검된 트라이글리세라이드로부터 인의 효과적인 제거가 이루어진다.

<30> 탈검된 트라이글리세라이드는, 흡착제 입자들과 접촉되기 이전에, 바람직한 온도로 예열될 수 있다. 다르게는, 트라이글리세라이드는 흡착제와 접촉된 후에 가열될 수도 있다. 탈검된 트라이글리세라이드를 예열하기 위해 임의의 통상적인 열 교환기 또는 자켓식 용기가 사용될 수 있다. 하나의 예시적인 실시양태에서는, 탈검된 트라이글리세라이드가 약 60℃ 내지 약 90℃, 바람직하게는 약 70℃ 내지 약 80℃ 범위의 바람직한 온도로 예열된다.

<31> 혼합 단계 이후, 전형적으로, 상기 트라이글리세라이드/흡착제 입자 혼합물은 건조되어, 혼합물 내의 수분량이 상기 트라이글리세라이드/흡착제 입자 혼합물의 총 중량을 기준으로 최대 약 0.20 중량%의 수준, 보통 최대 약 0.10 중량%로 감소된다.

<32> 상기 트라이글리세라이드/흡착제 입자 혼합물이 건조되고 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량이 본원에서 언급한 바람직한 수준으로 감소되면, 상기 트라이글리세라이드/흡착제 입자 혼합물을 여과 단계를 통해 추가로 가공한다.

<33> 3. 여과 단계

<34> 본 발명의 방법에서, 상기 건조된 트라이글리세라이드/흡착제 입자 혼합물은, 이어서, 여과 장치로 보내어 상기 트라이글리세라이드와 상기 흡착제 입자를 분리한다. 이 단계에는 압력 리프(leaf) 필터, 플레이트(plate) & 프레임(frame) 필터, 캔들(candle) 필터 및/또는 멤브레인(membrane) 필터와 같은 임의의 표준/기준 필터 유형이 사용될 수 있다.

<35> 일단 분리되면, 상기 흡착제 입자는 통상의 폐기 기법을 이용하여 폐기할 수도 있다. 생성된 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물은 후술하는 바와 같이 추가로 가공된다.

<36> 4. 스트리핑 단계

<37> 본 발명의 방법에서, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물은 스트리핑 단계로 보내지며, 여기에서 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양이 원하는 수준으로 감소된다. 전형적으로, 상기 스트리핑 단계는 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양을, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물의 총 중량을 기준으로 약 0.30 중량% 미만으로 감소시킨다. 바람직하게는, 상기 스트리핑 단계는 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물내의 유리 지방산의 양을, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 초과 내지 약 0.20 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.06 중량% (또는 약 0.07 중량%, 또는 약 0.08 중량%, 또는 약 0.09 중량%) 초과 내지 약 0.20 중량% (또는 약 0.19 중량%, 또는 약 0.18 중량%, 또는 약 0.17 중량%, 또는 약 0.16 중량%, 또는 약 0.15 중량%, 또는 약 0.14 중량%, 또는 약 0.13 중량%, 또는 약 0.12 중량%, 또는 약 0.11 중량%, 또는 약 0.10 중량%) 범위의 양으로 감소시킨다.

<38> 상기 스트리핑 단계의 이점 중 하나는, 탈취 공정에 비해 비용을 감소시키고 생산 시간을 단축시킨다는 것이다. 본원에 정의되고 산업적으로 허용되는 탈취 공정 또는 단계는 전형적으로, 불순물이 기화제거되어 오일이 액체로 남을 수 있는 조건 하에서 스팀 교환을 이용하여 오일을 고진공 및 고온 하에 뚫으로써, 지방산, 악취성분, 방향성분 및 불안정화 불순물 뿐 아니라 색소를 제거하는 것을 수반한다. 탈취 공정들은 미국 특허 제 4,613,410호, 제4,588,745호, 제4,599,143호, 제4,601,790호, 제4,606,500호, 제4,804,555호, 제4,971,660호, 제4,996,072호, 제5,948,209호, 제6,172,248호 및 제6,953,499호에 기재되어 있으며, 이들의 내용을 본원에 참고로 인용한다. 본원에 정의되고 산업적으로 허용되는 스트리핑 공정은 상술한 조건 하에서 오일로부터 유리 지방산을 제거하는 것을 포함한다.



- <39> 하나의 예시적인 실시양태에서는, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물을 충전탑 내로 도입하여 스트리핑 매질을 사용하여 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물로부터 유리 지방산을 스트리핑시킨다. 전형적으로, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물 및 상기 스트리핑 매질은 대향류(counter-flow) 기법을 이용하여 상기 충전탑 내로 도입된다. 예를 들어, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물은 충전탑의 상부(예를 들어 탑정부)로 도입되어 상기 충전탑의 하부(예를 들어 탑저부)로 제거되고, 상기 스트리핑 매질은 상기 충전탑의 하부(예를 들어 탑저부)로 도입되어 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물로부터 스트리핑된 유리 지방산과 함께 상기 충전탑의 상부(예를 들어 탑정부)로 제거된다.
- <40> 상기 충전탑은 당분야에 공지된 통상의 충전탑일 수 있다. 상기 충전탑은 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물 및 스트리핑 매질의 원하는 유량이 충전탑을 통과하게 하는 크기를 갖는다. 상기 충전탑이 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물 중의 유리 지방산의 양을 원하는 시간 내에 원하는 수준으로 감소시킬 수 있지만 하면, 모든 임의의 길이, 단면적 및/또는 단면 구조를 가진 충전탑들이 본 발명에 사용될 수 있음을 주지하여야 한다.
- <41> 전형적으로, 상기 충전탑은 그의 반응 영역 내의 반응 표면적을 증대시키기 위해 패킹 재료로 패킹된다. 당분야에 공지된 임의의 패킹 재료를 본 발명의 상기 예시적 실시양태에 사용할 수 있다.
- <42> 상기 스트리핑 매질은 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물로부터 유리 지방산을 제거할 수 있는 임의의 매질일 수 있다. 적절한 스트리핑 매질에는 용매, 가스, 스팀 등이 포함되며, 이로 제한되는 것은 아니다. 하나의 예시적 실시양태에서, 상기 스트리핑 매질은 스팀을 포함한다.
- <43> 하나의 바람직한 실시양태에서, 상기 충전탑은 대기압 미만의 시스템 압력하에서 스트리핑 단계가 수행될 수 있도록 하는 진공 시스템을 구비한다. 예를 들어, 상기 충전탑의 시스템 압력은 약 1 mbar 내지 약 30 mbar, 전형적으로 약 1 mbar 내지 약 20 mbar, 더욱 전형적으로 약 1 mbar 내지 약 10 mbar, 더욱더 전형적으로 약 1 mbar 내지 약 5 mbar 범위일 수 있다. 하나의 예시적 실시양태에서, 상기 충전탑은 스트리핑 매질로서 약 260 °C의 온도를 가진 스팀을 사용하며, 약 3 mbar의 시스템 압력을 갖는다.
- <44> 스트리핑 매질과 접촉하기 전에, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물은 통상의 열교환기 또는 자켓식 용기를 사용하여 원하는 온도로 예열될 수 있다. 하나의 예시적 실시양태에서, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물은 약 240 내지 약 280 °C, 바람직하게는 약 240 내지 약 260 °C 범위의 원하는 온도로 예열된다.
- <45> 이 단계에서는 조절된 양의 스트리핑 매질이 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드와 혼합된다. 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 중의 유리 지방산의 양을 원하는 수준(예를 들어, 전형적으로 약 0.01 내지 약 0.04 중량%)으로 효과적으로 감소시키기 위해서는, 상기 스트리핑 매질과 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 둘 다의 유량을 조절할 수도 있다.
- <46> 전형적으로는, 상기 스트리핑 매질과 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 둘 다의 유량을 조절하여, 약 60분 미만(또는 약 50분 미만, 또는 약 40분 미만, 또는 약 30분 미만, 또는 약 20분 미만, 또는 약 10분 미만, 또는 5분 미만, 또는 4분 미만, 또는 3분 미만, 또는 2분 미만, 또는 1분 미만) 이내에, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 중의 유리 지방산의 양을, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드의 총 중량 기준으로 약 0.30 중량% 미만(예를 들어 전형적으로 약 0.04 내지 약 0.25 중량%, 및 더욱 전형적으로 약 0.5 내지 약 0.20 중량%)으로 효과적으로 감소시킬 수 있다(예를 들어, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드의 평균량, 예를 들어 1 ml가 약 60분 미만의 시간 동안 상기 스트리핑 매질과 접촉된다). 또 하나의 예시적 실시양태에서는, 상기 스트리핑 매질과 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 둘 다의 유량을 조절하여, 약 1분 미만 이내에, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 중의 유리 지방산의 양을, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드의 총 중량을 기준으로 약 0.30 중량% 미만(예를 들어 전형적으로 약 0.04 내지 약 0.25 중량%, 및 더욱 전형적으로 약 0.04 내지 약 0.20 중량%)으로 효과적으로 감소시킬 수 있다 (예를 들어, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드의 평균량, 예를 들어 1 ml가 약 1분 미만의 시간 동안 상기 스트리핑 매질과 접촉된다).
- <47> 충전탑을 사용하는 실시양태에 있어서, 흡착제-처리된 트라이글리세라이드와 스트리핑 매질 사이의 접촉시간은 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드의 상기 탑 내의 체류시간에 의해 결정될 수 있다. 제 1 단부 및 이의 반대쪽의 제 2 단부를 가진 충전탑에서 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드는 상기 제 1 단부로 도입하여 제 2 단부로 유출시키고 상기 스트리핑 매질은 제 2 단부로 도입하여 제 1 단부로 유출시키는 경우, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 중의 유리 지방산의 양은 약 60분 미만(또는 약 50분 미만, 또는 약 40분 미만,

또는 약 30분 미만, 또는 약 20분 미만, 또는 약 10분 미만, 또는 약 5분 미만, 또는 약 4분 미만, 또는 약 3분 미만, 또는 약 2분 미만, 또는 약 1분 미만) 이내에, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드의 총 중량을 기준으로 약 0.30 중량% 미만(예를 들어 전형적으로 약 0.04 내지 약 0.25 중량%, 및 더욱 전형적으로 약 0.04 내지 약 0.20 중량%)으로 감소될 수 있다 (예를 들어, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드의 평균량이 약 60분 미만 동안 상기 탭 내에 있으며 상기 탭을 통과한다).

<48> 일단 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 중의 유리 지방산의 양이 원하는 수준에 도달되면, 생성된 바이오디젤 연료 전구체는 차후의 사용을 위해 저장될 수도 있고, 이하에 기술하는 바와 같이 추가로 가공되어 바이오디젤 연료로 전환될 수도 있다.

<49> II. 바이오디젤 연료의 제조 방법

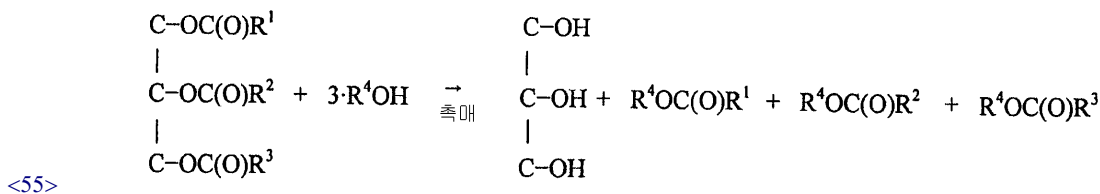
<50> 본 발명은 또한 바이오디젤 연료의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 공정은 미국 특허 제5,525,126호, 제5,532,392호, 제5,578,090호, 제5,713,965호, 제5,308,365호, 제6,015,440호 및 제6,447,557호에 기술된 바와 같이 수행될 수 있으며, 이의 전체 내용을 본원에 참고로 인용한다.

<51> A. 바이오디젤 연료의 제조 단계

<52> 하기 단계들을 사용하여 본 발명의 바이오디젤 연료를 제조할 수 있다.

<53> 1. 에스터교환 단계

<54> 상술한 공정 단계들을 사용하여 제조된 바이오디젤 연료 전구체를 추가로 가공하여 바이오디젤 연료를 제조할 수 있다. 이 실시양태에서, 상기 바이오디젤 연료 전구체는 에스터교환 단계 하에 있게 되며, 여기에서 상기 바이오디젤 연료 전구체가 보다 작은 에스터 분자 및 글리세린으로 전환된다. 전형적인 에스터교환 단계는 하기에 나타난 반응을 수반한다.



<56> 상기 식에서,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로 탄소원자 약 3 내지 약 22개(더욱 전형적으로는 탄소원자 약 12 내지 약 18개)를 갖는 알킬기이고,  $\text{R}^4$ 는 탄소원자 약 1 내지 약 4개(더욱 전형적으로는 탄소원자 약 1 내지 약 2개)를 갖는 알킬기이다.

<57> 상기 에스터교환 반응에서 보듯이, 바이오디젤 연료 전구체 1 몰로부터 저급 알킬 에스터(즉, 바이오디젤 연료) 3 몰이 생성될 수 있다. 상기 반응에서, 반응을 개시하는 데 촉매가 사용된다. 전형적으로, 에스터교환 반응에 사용되는 촉매는 산 및 염기 중에서 선택된다. 적합한 촉매로는 NaOH, KOH 및  $\text{NaOCH}_3$ 가 포함되지만, 이로 제한되는 것은 아니다.

<58> 상기 반응은 저급 알킬 알코올 3 몰이 트라이글리세라이드 1 몰과 반응하는 것을 제시한다. 그러나, 상기 반응의 글리세린/알킬 에스터 쪽으로의 반응을 촉진시키기 위해서는, 트라이글리세라이드의 몰당 전형적으로 3 몰 이상의 저급 알킬 알코올을 사용하는 것이 통상적이며, 약 6 몰의 저급 알킬 알코올을 사용하는 것이 보다 더 통상적이다.

<59> 상기 에스터교환 반응 후에 통상의 분리 기법을 이용하여 상기 저급 알킬 에스터로부터 글리세린을 분리한다.

<60> 2. 분리 단계

<61> 상술한 공정 단계들을 이용하여 얻은 알킬 에스터를, 통상의 분리 기법을 이용하여 글리세린 및 기타 반응 부산물 및/또는 반응물과 분리한다. 전형적으로는, 방치, 원심분리, 멤브레인 분리, 분자 증류 및 한외분별을 포함하지만 이로 제한되지 않는 통상의 분리 기법을 통해 상기 알킬 에스터를 글리세린과 분리한다.

<62> 세척/클리닝

<63> 그 후, 바이오디젤 연료를 제조하는 데 적합한 바이오디젤 연료 전구체를 제조하기 위해 알킬 에스터를 클리닝 하거나 정제하여 부산물 또는 불순물(예, 솟皂(soap))을 제거한다(예컨대 이는 ASTM D 6751 및 DIN EN 14214로써

확인한다). 생성된 알킬 에스터는 연소 엔진에서의 바이오디젤 연료로서 사용될 수 있다.

<64> B. 예시적 바이오디젤 연료의 제조 방법

<65> 본 발명에 따른 하나의 예시적인 바이오디젤 연료의 제조 방법이 도 1a 내지 1c에 도시되어 있다. 도 1a에 도시된 바와 같이, 예시적 방법(10)은 블록(100)에서 출발하고, 단계(101)로 진행하며, 여기서 조질 트라이글리세라이드가 통상적 탈검화 공정, 예컨대 전술된 탈검화 공정 중 임의의 공정으로 가공된다. 전술된 바와 같이, 조질 트라이글리세라이드 중의 인 함량은 전술된 공정과 같은 전형적 탈검화 공정에서 약 50 ppm 미만의 수준으로 감소된다. 단계(101)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(102)로 진행하며, 여기서 충전탑 또는 통상적 열 교환기를 사용하여 상기 탈검된 트라이글리세라이드를 약 70 내지 약 90℃의 온도로 예열한다. 예컨대, 스팀 또는 일부 다른 가열된 유체(예컨대, 가열된 물, 도 2에 도시된 열 교환기(31)에서 방출되는 스팀 또는 도 2에 도시된 충전탑(33)에서 방출되는 스팀/유리 지방산 혼합물)가, 열 교환기를 사용하여 상기 탈검된 트라이글리세라이드를 가열하는 데 사용될 수 있다. 단계(102)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(103)로 진행하며, 여기서 예열된 탈검된 트라이글리세라이드를 혼합 용기에 첨가한다. 단계(103)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(104)로 진행하며, 여기서 상기 예열된 탈검된 트라이글리세라이드를 함유하는 혼합 용기에 흡착제를 첨가한다. 단계(104)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(105)로 진행하며, 여기서 상기 예열된 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량은 통상의 공정 제어 장비를 사용하여 모니터링할 수 있다.

<66> 상기 예열된 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량이 단계(105)에서 일단 측정되면, 예시적 방법(10)은 단계(106)로 진행한다. 결정 블록(106)에서, 상기 예열된 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량이 약 10 ppm 미만, 전형적으로 5 ppm 미만인가에 대해 공정 제어 장비를 통해 결정이 행해진다. 상기 예열된 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량이 약 10 ppm 미만, 보다 전형적으로 약 5 ppm 미만이 아닌 것으로 결정 블록(106)에서 결정되면, 예시적 방법(10)은 단계(104)로 회귀하고, 전술된 과정을 진행한다. 상기 예열된 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량이 약 10 ppm 미만인 것으로 결정 블록(106)에서 결정되면, 예시적 방법(10)은 결정 블록(107)으로 진행한다.

<67> 결정 블록(107)에서, 상기 예열된 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량이 약 5 ppm 내지 약 10 ppm의 목적하는 범위 내에 있는가에 대해서 공정 제어 장비를 통해 결정이 행해진다. 상기 예열된 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량이 약 5 ppm 내지 약 10 ppm의 목적하는 범위 내에 있지 않는 것으로 결정 블록(107)에서 결정되면, 예시적 방법(10)은 단계(104)로 회귀하고, 전술된 과정을 진행한다. 약 5 ppm 내지 약 10 ppm의 목적하는 범위 내에 있는 것으로 결정 블록(107)에서 결정되면, 예시적 방법(10)은 결정 블록(108)으로 진행한다.

<68> 예시적 방법(10)의 단계(108)에서, 상기 혼합 용기에 흡착제를 첨가하는 것을 정지한다. 단계(108)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(109)로 진행하며, 여기서 인지질-결핍 트라이글리세라이드가 전술된 여과 단계를 이용하여 흡착제 입자로부터 분리되어 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물을 수득한다. 단계(109)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(110)로 진행하며, 여기서 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물을 약 240℃ 내지 약 260℃ 범위의 목적하는 온도로 예열한다. 단계(110)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(111)로 진행하며, 여기서 상기 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물을 충전탑으로 도입시킨다. 전술된 바와 같이, 상기 예열된 흡착제 생성물은 충전탑의 상부 부분 또는 탑정부로 도입되고, 충전탑의 하부 부분 또는 탑저부로 유출되는 것이 바람직하다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물은 충전탑의 상부 부분으로 도입되고 충전탑 내의 충전 물질을 향해 하류로 분무된다(예컨대 도 2, 충전탑(33) 내에 분무 어셈블리(34)를 포함하는 예시적 장치(20) 참조).

<69> 단계(111)로부터, 예시적 방법(10)은 도 1b에 도시된 단계(112)로 진행하며, 여기서 스트리핑 매질이 상기 충전탑으로 도입된다. 전술된 바와 같이, 상기 스트리핑 매질은 충전탑의 하부 부분 또는 탑저부로 도입되고, 충전탑의 상부 부분 또는 탑정부로 나오는 것이 바람직하다(상기 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물로부터 스트리핑된 유리 지방산과 함께). 하나의 바람직한 실시양태에서, 상기 스트리핑 매질은 충전탑의 하부 부분으로 도입되고 충전탑의 단면 구조를 가로질러 균일하게 분배되어 충전탑 내의 충전 물질을 향해 상류로 이동한다(예컨대 도 2, 충전탑(33) 내에 스트리핑 매질 분배 어셈블리(36)를 포함하는 예시적 장치(20) 참조).

<70> 단계(112)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(113)로 진행하며, 여기서 충전탑에서 유출되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양은 통상의 공정 제어 장비를 사용하여 모니터링된다. 일단 충전탑에서 유출되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양이 단계(113)에서 결정되면, 예시적 방법(10)은 결정 블록(114)으로 진행하며, 여기서 충전탑에서 유출되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양이 충전탑에서 유출되는 생성물의 총 중량을 기준으로 약

0.20 중량% 미만인가를 공정 제어 장비를 통해 결정한다. 결정 블록(114)에서, 충전탑에서 유출되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양이 약 0.20 중량% 미만인 것으로 결정되면, 예시적 방법(10)은 단계(115)로 진행하며, 여기서 충전탑(33)으로 도입되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물의 유속은 감소되고/되거나 충전탑(33)으로 도입되는 스트리핑 매질의 유속은 증가된다. 단계(115)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(114)로 회귀하고, 전술된 과정을 진행한다.

<71> 결정 블록(114)에서, 충전탑에서 유출되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양이 충전탑에서 유출되는 생성물의 총 중량을 기준으로 약 0.20 중량% 미만으로 결정되면, 예시적 방법(10)은 결정 블록(116)으로 진행되며, 여기서 충전탑에서 유출되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양이 충전탑에서 유출되는 생성물의 총 중량을 기준으로 약 0.08 중량% 미만인지를 공정 제어 장비를 통해 결정한다. 결정 블록(116)에서, 충전탑에서 유출되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양이 약 0.08 중량% 미만인 것으로 결정되면, 예시적 방법(10)은 단계(117)로 진행하며, 여기서 충전탑으로 도입되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물의 유속은 증가되고/되거나 충전탑으로 도입되는 스트리핑 매질의 유속은 감소된다. 단계(117)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(118)로 진행한다. 결정 블록(116)에서, 충전탑에서 유출되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양이 약 0.08 중량% 미만인 것으로 결정되면, 예시적 방법(10)은 결정 블록(118)로 직접 진행한다.

<72> 결정 블록(118)에서, 충전탑에서 유출되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양이 충전탑에서 유출되는 생성물의 총 중량을 기준으로 약 0.08 내지 약 0.20 중량%의 목적하는 범위 내에 있는가를 공정 제어 장비를 통해 결정한다. 결정 블록(118)에서, 충전탑에서 유출되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양이 약 0.08 내지 약 0.20 중량%의 목적하는 범위 내에 있지 않은 것으로 결정되면, 예시적 방법(10)은 결정 블록(114)로 회귀하고, 전술된 과정을 진행한다. 결정 블록(118)에서, 충전탑에서 유출되는 예열된 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물 내의 유리 지방산의 양이 약 0.08 내지 약 0.20 중량%의 목적하는 범위 내에 있는 것으로 결정되면, 바이오디젤 연료 전구체가 제조되고, 예시적 방법(10)은 결정 블록(119)으로 진행한다.

<73> 결정 블록(119)에서, 생성된 바이오디젤 연료 전구체가 차후의 사용을 위해 저장될 것인가를 공정 제어 장비를 통해 결정한다. 결정 블록(119)에서, 생성된 바이오디젤 연료 전구체가 차후의 사용을 위해 저장되는 것으로 결정되면, 예시적 방법(10)은 단계(120)로 진행하며, 여기서 바이오디젤 연료 전구체는 차후의 사용을 위해 저장된다. 상기 바이오디젤 연료 전구체는 바이오디젤 연료 전구체의 저장에 적합한 임의의 컨테이너에 저장될 수 있다(예컨대, 스테인레스 스틸 또는 플라스틱 용기). 단계(120)로부터, 예시적 방법(10)은 종결 블록(121)로 진행하며, 여기서 예시적 방법(10)은 종결된다.

<74> 결정 블록(119)으로 돌아와서, 생성된 바이오디젤 연료 전구체가 차후의 사용을 위해 저장되지 않는 것으로 결정되면, 예시적 방법(10)은 단계(122)로 진행하며(도 1c에 도시), 여기서 바이오디젤 연료 전구체는 반응 용기로 도입된다. 단계(122)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(123)로 진행하며, 여기서 하나 이상의 저급 알킬 알코올(예컨대, 메탄올, 에탄올 또는 이들의 조합) 및 촉매가 상기 반응 용기로 도입된다. 단계(123)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(124)로 진행하며, 여기서 바이오디젤 연료 전구체와 하나 이상의 저급 알킬 알코올 사이의 반응 진행이 통상의 공정 제어 장비를 사용하여 모니터링된다. 예컨대, 공정 제어 장비는 반응물들 중 하나 이상 및/또는 하나 이상의 반응 생성물의 농도를 모니터링하는 데 사용될 수 있다.

<75> 일단 반응 진행이 단계(124)에서 결정되면, 예시적 방법(10)은 결정 블록(125)으로 진행하며, 여기서 반응이 목적하는 정도(예컨대, 바이오디젤 연료 전구체가 하나 이상의 저급 알킬 에스터로 완전히 전환될 때까지)로 완료되었는가를 공정 제어 장비를 통해 결정한다. 결정 블록(125)에서, 상기 반응이 목적하는 정도로 진행되어지지 않았다고 결정되면, 예시적 방법(10)은 단계(123)로 회귀하고, 전술된 과정을 진행한다. 결정 블록(125)에서, 상기 반응이 목적하는 정도로 진행되었다고 결정되면, 예시적 방법(10)은 단계(126)로 진행하며, 여기서 하나 이상의 저급 알킬 에스터 및 글리세린(및 임의의 미반응된 반응물)을 함유하는 반응 혼합물을 분리 단위장치로 도입한다. 단계(126)로부터, 예시적 방법(10)은 단계(127)로 진행하며, 여기서 하나 이상의 저급 알킬 에스터가 글리세린(및 임의의 미반응된 반응물)으로부터 분리되어 바이오디젤 연료를 형성한다.

<76> 생성된 바이오디젤 연료는 바이오디젤 연료 저장에 적합한 임의의 컨테이너(예컨대, 스테인레스 스틸 또는 플라스틱 용기)에 저장될 수 있고, ASTM D 7651 및/또는 DIN EN 14214로 확인해야 한다. 단계(127)로부터, 예시적 방법(10)은 종결 블록(128)으로 진행하며, 여기서 예시적 방법(10)이 종결된다.

<77> 예시적 방법(10)에 제시된 바와 같이, 본 발명의 바이오디젤 연료 전구체 및 바이오디젤 연료는 전술된 바와 같



이 연속식 공정으로 제조될 수 있다. 그러나, 예시적 방법(10)에서 상기 언급된 방법 단계들 중 하나 이상은, 연속식 공정이 바람직하지만, 배치식 공정 단계로 실행될 수 있음을 이해하여야 한다. 상기 방법이 배치식 또는 연속식 공정인 것에 관계없이, 개시된 바이오디젤 연료 전구체 및 바이오디젤 연료의 제조 방법은 임의의 세척 단계 또는 탈취화(deodorizing) 단계를 포함하거나 요구하지 않는다는 것을 주지해야 한다. 결론적으로, 개시된 바이오디젤 연료 전구체 및 바이오디젤 연료의 제조 방법은 최소량의 유출수를 생성하고, 탈취화 단계에 필요한 고가의 장비를 필요로 하지 않으며, 다른 공정, 예컨대 식용유 제조에 사용되는 공정에 요구되는 체류 시간(예컨대, 식용유를 탈취시키기 위해 요구되는 체류 시간)을 필요로 하지 않는다.

<78> 진공 시스템은 도 1에 도시되어 있지는 않지만, 예시적 장치(20)는 진술된 진공 시스템을 추가로 포함할 수 있다. 전형적으로, 개시된 바이오디젤 연료 전구체 및 바이오디젤 연료의 제조 방법 중의 하나 이상의 공정 단계는 진공 하에서 수행된다. 예컨대, 진공 시스템은 약 50 mbar의 시스템 압력을 이용하여 진술된 여과 단계 이전에 흡착제 입자/트라이글리세라이드 혼합물을 건조시키기 위해 사용될 수 있지만, 진공 시스템은 유리 지방산을 흡착제-부재 트라이글리세라이드 생성물로부터 제거하면서 매우 높은 음의 압력, 전형적으로 약 3 mbar를 생성하기 위해 충전탑과 함께 사용될 수 있다.

<79> III. 바이오디젤 연료 전구체 및 바이오디젤 연료의 제조 장치

<80> 본 발명은 또한 바이오디젤 연료 전구체 및 바이오디젤 연료의 제조에 사용될 수 있는 장치에 관한 것이다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 바이오디젤 연료 전구체의 제조 장치는 탈검된 트라이글리세라이드를 복수 개의 흡착제 입자와 접촉시키는 데 적합한 혼합 용기; 상기 혼합 용기와 동일 라인에 있는 건조 용기; 상기 건조 용기와 동일 라인에 있고, 상기 복수 개의 흡착제 입자로부터 상기 인지질-결핍 트라이글리세라이드를 분리하는 데 적합한 여과 장치; 및 상기 여과 장치와 동일 라인에 있고, 상기 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물과 스트리핑 매질 사이의 대향류 질량 이동에 적합한 충전탑을 포함한다. 바이오디젤 연료 전구체를 바이오디젤 연료로 전환시키기 위해, 상기 장치는 바이오디젤 연료 전구체의 저장 탱크와 동일 라인에 있고, 바이오디젤 연료 전구체와 하나 이상의 저급 알킬 알코올을 반응시키는 데 적합한 반응 용기; 및 상기 반응 용기와 동일 라인에 있고, 바이오디젤 연료를 형성하기 위해 지방산 알킬 에스테르로부터 글리세린(및 임의의 미반응된 반응물 또는 부산물)을 제거하는 데 적합한 분리 단위장치를 또한 포함할 수 있다.

<81> 도 2에 도시된 바와 같이, 예시적 장치(20)는 다음의 구성품을 포함한다: 탈검된 트라이글리세라이드 저장 용기(21); 제 1 열 교환기(22); 흡착제 입자 저장 컨테이너(23); 혼합 밸브(27)로의 탈검된 트라이글리세라이드 및 흡착제 입자의 유속을 개별적으로 제어하는 일 방향 밸브(24 및 25); 혼합 용기(27) 내에서 탈검된 트라이글리세라이드 중의 인 함량을 모니터링하고 일 방향 밸브(25)로의 피드백을 제공하는 제 1 공정 제어 단위장치(28); 여과 단위장치(29); 흡착제 폐기물 저장 단위장치(30); 제 2 열교환기(31); 충전탑(33)으로의 예열된 흡착제-처리된 트라이글리세라이드의 유속을 제어하는 일 방향 밸브(32); 충전탑(33)으로의 스트리핑 매질(예컨대, 스팀)의 유속을 제어하는 일 방향 밸브(37); 충전탑(33)에서 유출되는 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물 중의 유리 지방산의 양을 모니터링하고 일 방향 밸브(32 및 37)로의 피드백을 제공하는 제 2 공정 제어 장치(38); 반응 용기(41)로의 바이오디젤 연료 전구체의 유속 또는 바이오디젤 연료 전구체 저장 컨테이너(40)로의 바이오디젤 연료 전구체의 유속을 제어하는 일 방향 T-밸브(39); 알코올 저장 컨테이너(42); 촉매 저장 컨테이너(43); 반응 용기(41)로의 알코올 및 촉매의 유속을 개별적으로 제어하는 일 방향 밸브(44 및 45); 반응 용기(41) 내에서의 반응의 진행을 모니터링하고 일 방향 밸브(39 및 44)(및 임의적으로 일 방향 밸브(45))로의 피드백을 제공하는 제 3 공정 제어 장치(46); 글리세린 및 임의의 미반응된 반응물로부터 바이오디젤 연료를 분리하는 분리 단위장치(47); 글리세린 회수(reclamation) 및/또는 폐기물 컨테이너(48); 및 바이오디젤 연료 저장 컨테이너(49).

<82> 스팀 발생 단위장치(26)는 제 1 열 교환기(22), 제 2 열 교환기(31) 및 충전탑(33)으로 스팀을 공급하기 위해 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 스팀 발생 단위장치(26)는 제 2 열 교환기(31) 및 충전탑(33)으로 스팀을 공급하기 위해 사용되면서, 다른 가열된 유체(예컨대, 제 2 열 교환기(31)를 나온 스팀 또는 충전탑(33)을 나온 바이오디젤 연료 전구체)는 제 1 열 교환기(22)에서 사용되어 탈검된 트라이글리세라이드를 예열한다. 또한, 도 2에는 도시되지 않았지만, 충전탑(33)에서 유출된 스팀은 내부의 유리 지방산으로부터 스팀을 분리시키기 위해 추가로 가공될 수 있다.

<83> 도 2에 도시된 바와 같이, 충전탑(33)은, 충전탑(33)의 중앙 영역 내의 충전 물질(35) 위에 흡착제-처리된 트라이글리세라이드 생성물을 분무하기 위한 충전탑(33)의 상부 부분에서의 분무 어셈블리(34), 및 충전탑(33)의 단면 구조를 가로질러 스트리핑 매질(예컨대, 스팀)을 균일하게 분배시켜 충전탑(33) 내의 충전 물질(35)의 상류

로 이동시키기 위한 충전탑(33)의 하부 부분에서의 스트리핑 매질 분배 어셈블리(36)를 포함하는 것이 바람직하다.

<84> IV. 바이오디젤 연료 전구체 및 바이오디젤 연료

<85> 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 형성된 바이오디젤 연료 전구체에 관한 것이다. 상기 바이오디젤 연료 전구체는 예컨대 생성물 착색, 생성물 탈취 단계(즉, 생성물로부터 원치 않는 임의의 냄새를 제거함) 및 임의의 공정 유출수와 같은 걱정거리 없이 효율적으로 제조될 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 바이오디젤 연료는 통상의 연료, 예컨대 디젤 연료에 대한 대체물로서 연소 엔진에 사용될 수 있다.

<86> 본 발명이 제한된 수의 실시양태와 함께 기재되었지만, 이들 구체적 실시양태는 본원에 기재되고 청구되지 않는 한 발명의 범위를 한정하는 것으로 의도되지 않는다. 본원의 예시적 실시양태를 고려 시에 추가의 변형 및 변화가 가능하다는 것이 당업자에게 자명할 수 있다. 실시예 및 명세서의 다른 부분에서의 모든 부 및 퍼센트는 달리 특정되지 않는 한 중량을 기준으로 한다. 또한, 명세서 또는 청구의 범위에서 인용된 임의의 범위의 수, 예컨대 특정 세트의 성질, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 퍼센트는 실제로 본원에 명시적으로 참고로 인용되는 것을 의도하거나, 다르게는 인용된 임의의 범위 내의 하위 세트 수를 포함하는 이런 범위 내에 포함되는 임의의 수를 포함하는 것으로 의도된다. 예컨대, 하한  $R_L$  및 상한  $R_U$ 를 갖는 수치 범위가 개시된 경우, 이 범위 내에 포함되는 임의의 수  $R$ 은 다음과 같이 구체적으로 개시된다:  $R = R_L$  및  $k(R_U - R_L)$ , 상기 식에서  $k$ 는 1%씩 증가하는 1% 내지 100% 범위의 변수이고, 예컨대  $k$ 는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ... 50%, 51%, 52%, ... 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%이다. 또한, 상기 계산된 바와 같은 임의의 두 값의  $R$ 로 표시된 임의의 수치 범위가 또한 구체적으로 개시된다. 본원에 도시되고 기재된 발명 외의 본 발명의 임의의 변형은 전술된 기재내용 및 첨부된 도면으로부터 당업자에게 자명할 것이다. 이런 변형은 첨부된 청구의 범위의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.

## 실시예

<87> 다음의 실시예는 본 발명의 특정 예시로서 제공된다. 그러나, 본 실시예에 개시된 구체적인 세부사항으로 본 발명이 한정되지는 않는 것으로 이해되어야 한다.

<88> 실시예 1

<89> 실리카 겔로 탈검된 트라이글리세라이드의 처리

<90> 100 g의 오일을 칭량하여 이구 환형 플라스크에 넣고, 이후 90℃ 내지 100℃로 유지되는 실리콘 오일욕에 플라스크 높이의 약 1/3로 침지시키고, 모든 내용물을 자성 교반기를 사용하여 혼합한다. 오일욕의 온도는 접촉식 온도계로 제어된다. 플라스크 내의 오일이 70℃에 도달된 후(바리오(Vario) 온도계로 측정), 실리카 겔(TrySyl<sup>®</sup>, 더블유 알 그레이스 앤드 캄파니 콘(W.R. Grace & Co.-Conn.)으로부터 시판)을 첨가하고, 온도를 70℃로 유지하면서 15분간 혼합한다. 상기 환형 플라스크를 이후 실리콘 오일 욕에 완전히 침지시키고, 수 펌프를 사용하여 진공 하에 그 내용물을 95℃로 가열한다. 온도가 90℃ 내지 95℃에 도달된 후, 온도를 유지시키면서 그 내용물을 최대 혼합 속도에서 10분 더 교반한다. 이후 플라스크를 상기 오일욕으로부터 제거하고, 그 내용물을 80℃로 냉각시킨다. 진공을 중단하고, 부흐너(Buchner) 필터를 사용하여 실리카 겔을 오일로부터 여과시킨다. 생성된 샘플을 인에 대해 측정하고, 미량 원소(예컨대, Ca, Mg 및 Fe)를 ICP 분광계를 사용하여 측정한다.

<91> 실리카 처리 전후의 산-탈검된 평지씨유 중의 인 및 미량 원소 수준(ppm)

	P	Mg	Fe	Ca
출발 오일	23.7	5.9	0.67	22.4
처리된 오일	2.4	0.7	0.05	2.5

<93> 실리카 처리 전후의 산-탈검된 대두유 중의 인 및 미량 원소 수준(ppm)

	P	Mg	Ca
출발 오일	12.0	1.2	1.8
처리된 오일	1.0	0.2	0.1



<95> 실리카 처리 전후의 효소적 탈검된 평지씨유 중의 인 및 미량 원소 수준(ppm)

<96>

	P	Mg	Fe	Ca	유리지방산%
출발 오일	11.2	2.0	0.08	6.02	1.36
처리된 오일	0.6	0.1	0.04	0.27	1.27

<97> 실리카 처리 전후의 효소적 탈검된 대두유 중의 인 및 미량 원소 수준(ppm)

<98>

	P	Mg	Fe	Ca	유리지방산%
출발 오일	8.6	0.56	0.10	0.79	0.61
처리된 오일	0.9	0.1	0.05	0.15	0.59

<99> 실시예 2

<100> 스트리핑 공정을 이용한 트라이글리세라이드로부터의 유리 지방산 제거

<101> 스트리핑 공정의 주 목적은 가능한 한 상기 오일 중의 유리 지방산 함량을 감소(예컨대, 0.20 중량% 미만)시키는 것에 있다. 색상 제거는 필수적인 것이 아니다.

<102> 스트리핑 공정은 본 발명에 따른 바이오디젤 연료 전구체의 제조 과정 동안 트라이글리세라이드의 물리적 정제에서의 최종 단계이다. 스트리핑(증발 또는 증류에 의한 탈-산성화) 단계 동안, 다양한 원치 않은 지방산이 제거된다. 이들 물질들은 트라이글리세라이드보다 높은 증기압을 갖고, 따라서 일반적으로 비교적 짧은 시간(5분 미만) 내에 캐리어로서 스팀을 사용하여 고온(예컨대, 240 내지 260℃) 및 저압(예컨대, 3 내지 6 mmHg)에서 분리될 수 있다.

<103> 실린더형 트랩을 액체 질소로 충전시키고, 피복시킨다(액체 질소의 수준은 때때로 체크되어야 한다). 실시예 1에서와 같이 처리된 트라이글리세라이드 약 100 g으로 250 ml 환저 플라스크를 충전시킨다. 스팀 전달 튜브 및 온도계 튜브는 오일로 잘 피복되어야 한다. 250 ml 스팀 저장 플라스크로 물(오일의 2 내지 4 중량%)을 첨가한다. 질소를 블리드 파이프(bleed pipe)를 통해 통과시켜 오일을 잘 교반시킨다. 상기 오일을 일정한 질소 블랭킷(blanket) 하에 220℃로 가열한다. 상기 오일의 온도가 250℃에 도달 시에, 질소 유동을 중지시키고, 샘플을 5분 동안 약 3 mmHg의 압력 하에 스트리핑시킨다. 상기 오일 샘플을 약 120℃로 냉각시킨다. 오일 샘플을 질소 하에 스크류 캡 병으로 전달하고, 냉장고 암실 내에 보관한다.

<104> 이후 샘플을 실시예 1에서와 같이 유리 지방산의 함량에 대해서 시험한다.

<105> 평지씨유 중 유리 지방산 수준(중량%)

<106>

	유리지방산(중량%)
산-탈검된 오일	0.72
트라이실 처리됨	0.65
스트리핑 후	0.14

<107> 상기 실시예들은 본 발명의 제조 방법 및 장치에 의해 바이오디젤 제조에 적합한 경제적으로 경쟁력있는 바이오디젤 전구체를 수득하는 것을 입증한다.

<108> 본 명세서가 특정 실시양태를 참고하여 구체적으로 기재되었지만, 기술된 개시내용의 이해 습득시에 당업자는 이들 실시양태에 대한, 변화 및 균등물을 용이하게 인식할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 첨부된 청구의 범위 및 이의 균등물의 범위로서 한정되어야 한다.

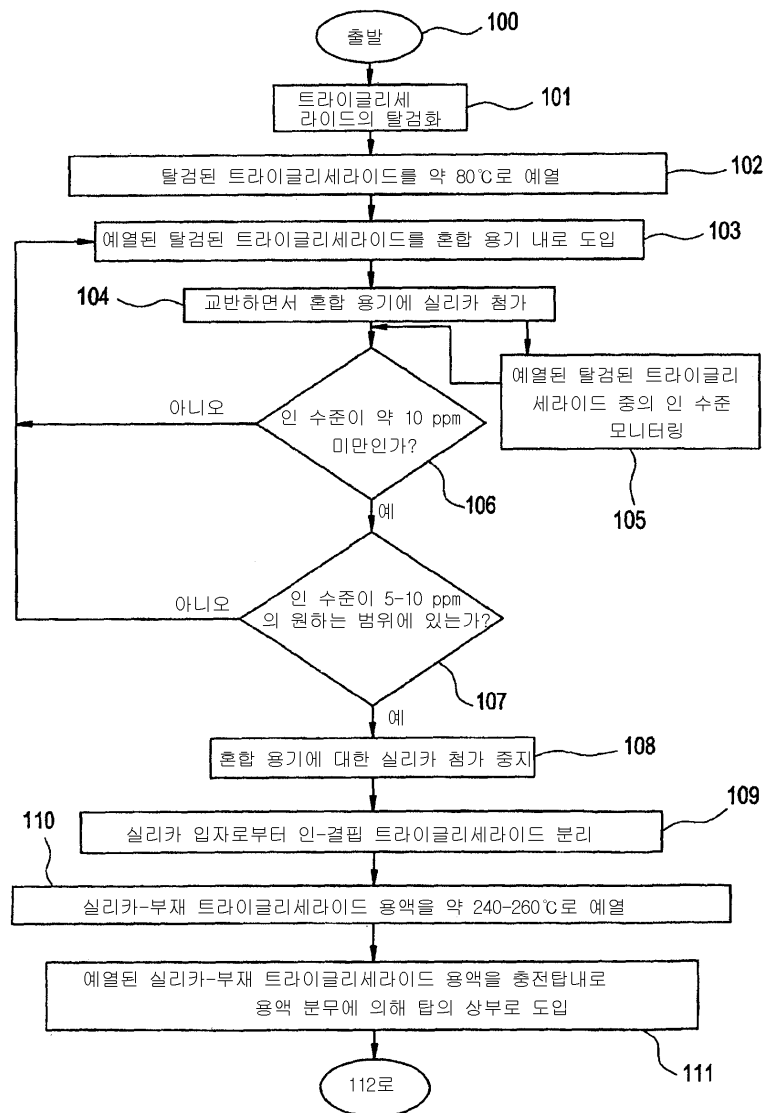
## 도면의 간단한 설명

<12> 도 1a 내지 1c는 본 발명의 바이오디젤 연료 전구체 또는 바이오디젤 연료의 예시적인 제조 방법의 흐름도를 나타낸다.

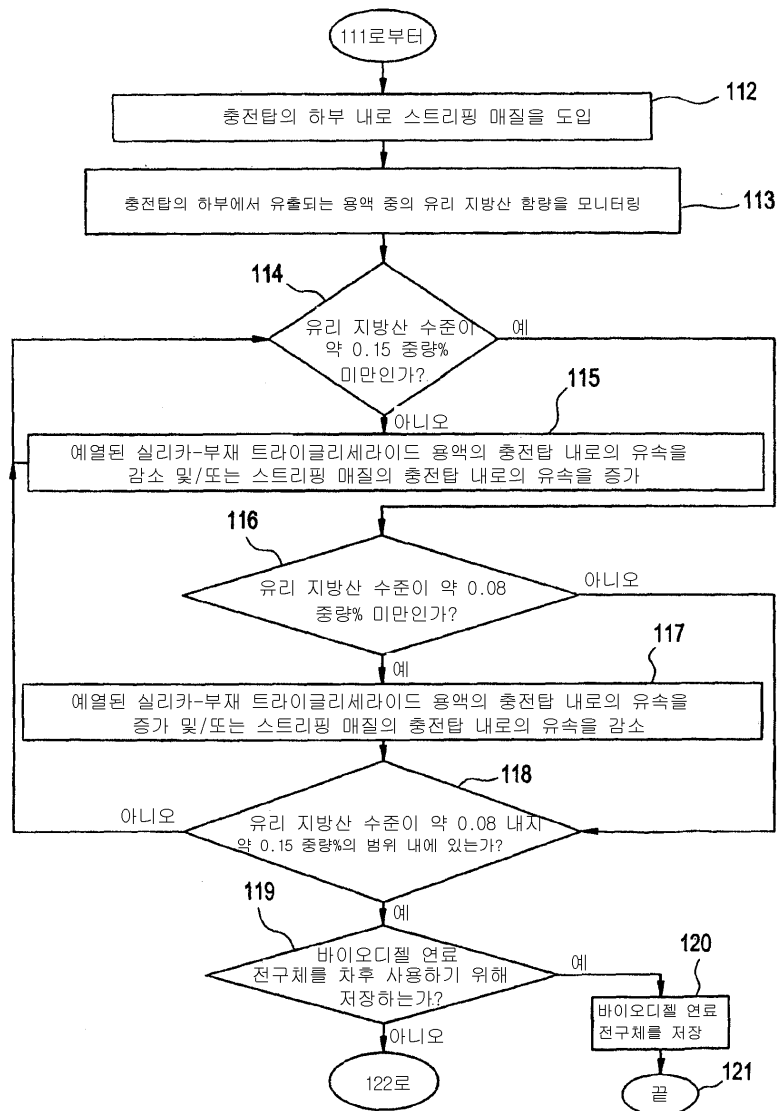
<13> 도 2는 본 발명의 바이오디젤 연료 전구체 또는 바이오디젤 연료를 제조하는 데 적합한 예시적인 장치의 개략도를 나타낸다.

도면

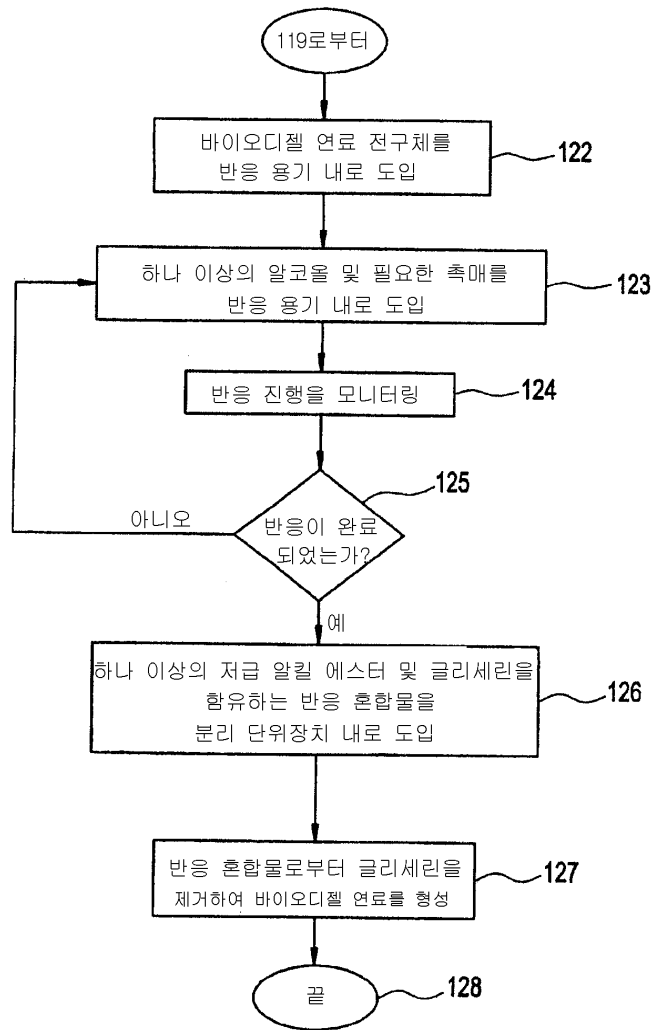
도면1a



도면1b



도면1c



도면2

