(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월25일
(11) 등록번호 10-2581311
(24) 등록일자 2023년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 3/00 (2006.01) *C10G 45/58* (2006.01)
C10L 1/08 (2006.01) *C10M 105/04* (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 3/50 (2013.01)
C10G 3/46 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7000236
(22) 출원일자(국제) 2018년06월15일
심사청구일자 2021년05월27일
(85) 번역문제출일자 2020년01월03일
(65) 공개번호 10-2020-0019941
(43) 공개일자 2020년02월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/065978
(87) 국제공개번호 WO 2018/234189
국제공개일자 2018년12월27일
(30) 우선권주장
20175569 2017년06월19일 핀란드(FI)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2015528740 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 26 항

(73) 특허권자
네스테 오와이제이
핀랜드, 에스푸 에프아이-02150, 케일라란타 21
(72) 발명자
토피넨, 새미
핀란드, 포르보 06101, 피엘 310, 씨/오 네스테 오와이제이 / 아이피알
누르미, 페카
핀란드, 포르보 06101, 피엘 310, 씨/오 네스테 오와이제이 / 아이피알
(74) 대리인
박경재

심사관 : 임병서

(54) 발명의 명칭 **지방산의 예비 분획에 의한 재생성 기유 및 디젤의 제조**

(57) 요 약

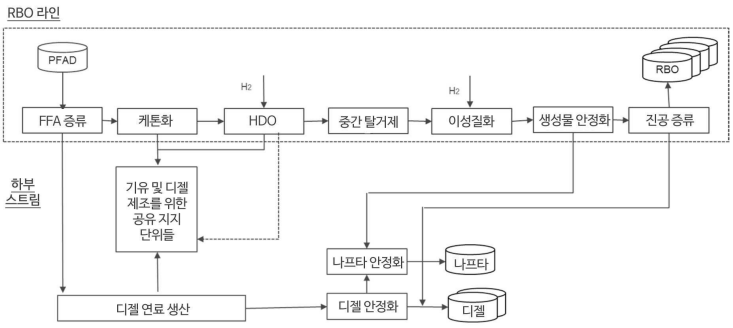
지방산의 예비 분획에 의한 재생성 기유 및 디젤의 제조

본 발명은 생물학적 오일의 수소 처리 분야에 관한 것으로서, 특히, 낮은 가치의 생물학적 오일로부터 재생성 기유 및 디젤유를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 유리 지방산 및 지방산 에스테르를 함유하는 낮은 가치의 생

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2

재생성 기유, 디젤, 나프타 제조를 위한 기법



물학적 오일이, 유리 지방산의 적어도 일부를 공급물 원료로부터 먼저 분리하고 이러한 유리산 공급물을 케톤화 반응에 이은 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화 반응에서 별도로 처리하여 재생성 기유 스트림을 수득하는 효율적인 방식으로, 재생성 기유 및 재생성 디젤유로 처리될 수 있음을 발견하였다. 유리 지방산이 제거된 잔여 공급물은 별도의 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화 단계에서 처리되어 재생성 디젤 스트림을 생성한다. 상기 공급 원료를 2개의 별도의 스트림으로 분할하되, 하나는 포화 유리 지방산 스트림이며, 이를 통해 전체 공급 원료를 결합해 처리하는 것에 비해 상당한 이점을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C10G 3/49 (2013.01)
C10G 45/58 (2013.01)
C10L 1/08 (2013.01)
C10M 105/04 (2013.01)
C10M 169/04 (2013.01)
C10G 2300/1014 (2013.01)
C10G 2400/10 (2013.01)
C10M 2203/0206 (2013.01)
C10N 2020/02 (2020.05)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020110089367 A
KR1020140060558 A
US08067656 B2
US08920755 B2
WO2011015664 A2
WO2016094183 A2
US20150361356 A1
US20160177188 A1

(30) 우선권주장
20175780 2017년08월31일 핀란드(FI)
20175781 2017년08월31일 핀란드(FI)
20175782 2017년08월31일 핀란드(FI)
20176095 2017년12월07일 핀란드(FI)

명 세 서

청구범위

청구항 1

생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법으로서,

a) 공급 원료를 제공하는 단계로서, 상기 공급 원료는 포화 유리 지방산의 혼합물 5 wt% 이상, 및 많아야 불포화 유리 지방산, 지방산 에스테르, 지방 아미드, 지방 알코올, 및 지방산의 모노-글리세리드, 디-글리세리드 및 트리-글리세리드 등의 지방산 글리세롤로 이루어진 목록으로부터 선택된 하나 이상의 화합물의 잔여물을 포함하는 단계;

b) 상기 공급 원료를 적어도:

90 wt% 이상의 포화 C_n 유리 지방산 및 3 wt% 이하의 불포화 유리 지방산을 포함하는 포화 지방산 농축 공급물 - 여기서 n은 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 중 하나로부터 선택된 정수 값임 - , 및

하나 이상의 포화 지방산 제거 공급물로 분리하는 단계;

c) 2개의 지방산이 반응하여 케톤 스트림을 생성하는 케톤화 반응 조건에 상기 포화 지방산 농축 공급물을 적용하되, 상기 케톤 스트림은 탄소수 2n-1개인 포화 케톤을 주요 부분으로 포함하는 단계;

d) 재생성 기유를 포함하는 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림을 생성하기 위해, 상기 케톤 스트림을 수소첨가 탈산소화 반응 조건 및 수소화 이성질화 반응 조건 모두에 동시에 또는 순차적으로 적용하는 단계; 및

e) 선택적으로 단계 d)의 생성물을 증류시켜 증류된 재생성 기유를 수득하는 단계

를 포함하고,

수소화 또는 가수 분해에 의한 전처리는, 단계 a) 내지 c)에서 또는 그 사이에 수행되지 않는, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

추가적으로 디젤 연료를 제조하기 위하여,

f) 하나 이상의 상기 포화 지방산 제거 공급물을 수소화 탈산소화 반응 조건 및 수소화 이성질화 반응 조건 모두에 동시에 또는 순차적으로 적용하여, 상기 디젤 연료를 포함하는 탈산소화되고 이성질화된 디젤 스트림을 생성하는 단계; 및

g) 선택적으로, 단계 f)로부터 수득한 상기 스트림을 증류시켜 증류된 디젤 연료를 수득하는 단계를 더 포함하는, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 공급 원료는 포화 지방산의 혼합물 10 wt% 이상을 포함하며,

상기 하나 이상의 화합물은 유리 지방산, 지방산 에스테르, 지방산 글리세롤 또는 이들의 혼합물로서 10 wt% 이상의 불포화 지방산을 포함하는, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

n은 10, 12, 14, 16인, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

n은 16인, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 공급 원료는 포화 지방산의 혼합물 30 wt% 이상을 포함하는, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 공급 원료의 불포화 지방산 10 wt% 이상을 포함하는 상기 하나 이상의 화합물은, C_{18} 불포화 지방산을 포함하는, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 공급 원료는 팜유 지방산 증류물(PFAD)인, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 분리는 증류 및/또는 냉각에 의한 결정화를 포함하는, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 분리는 100℃ 내지 300℃ 의 온도 및 0.5 kPa 내지 5 kPa의 증류압에서 5개 이상의 이상적인 스테이지를 갖는 증류탑에서의 증류를 포함하는, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 분리는 150℃ 내지 285℃ 의 온도 및 0.9 kPa 내지 3.5 kPa의 증류압에서 15개 이상의 이상적인 스테이지를 갖는 증류탑에서의 증류를 포함하는, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 케톤화 반응 조건은, 케톤화 촉매의 존재하에 300℃ 내지 400℃ 범위의 온도, 5 barg 내지 30 barg 범위의 압력 및 0.25 h^{-1} 내지 3 h^{-1} 범위의 WHSV를 포함하며,

상기 케톤화 촉매는, 선택적으로 0.1 내지 1.5 가스/공급물 비(w/w) 범위의 가스의 존재하에, 금속 산화물 촉매를 포함하고,

상기 가스는 CO_2, H_2, N_2, CH_4, H_2O에서 선택되는 하나 이상인, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 케톤화 촉매는: Ti, Mn, Mg, Ca, 및 Zr 함유 금속 산화물 촉매 중 하나 이상으로 이루어진 목록에서 선택된 금속 산화물 촉매이거나, 또는

상기 케톤화 촉매는 Ti 함유 금속 산화물 촉매인, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 케톤화 촉매는, 평균 기공 직경이 80 Å 내지 160 Å, 및 BET 면적이 40 m^2/g 내지 140 m^2/g, 및 다공성이 0.1 cm^3/g 내지 0.3 cm^3/g인 아나타제 형태의 TiO_2와 같은 TiO_2인, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림 또는 상기 증류된 재생성 기유는, 100 ppm 미만의 산소 함량, 100℃에서 3 cSt 내지 15 cSt의 점도, 120 초과 또는 120 내지 170의 점도 지수를 가지는, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림 또는 상기 증류된 재생성 기유는, 0℃ 미만의 유동점을 가지는, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유 조성물을 제조하기 위한 방법.

청구항 17

기유 조성물로서,

60 wt% 내지 95 wt%의 C_{31} 알칸;

20 wt% 미만의 C_{32} 이상의 알칸;

알칸은 70 wt% 이상의 이소-알칸을 포함하고; 및

9 wt% 미만 또는 4.5 wt% 미만의 사이클로 알칸을 포함하는, 기유 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서,

1 wt% 내지 10 wt%의 C_{20-30} 알칸을 더 포함하는, 기유 조성물.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서,

wt%에 있어서 C_{29} 및 C_{30} 알칸의 배합 양은 C_{26} 및 C_{27} 알칸의 배합 양보다 적거나, 및/또는

wt%에 있어서 C_{29} 및 C_{31} 사이클로 알칸의 배합 양은 C_{25}, C_{26}, C_{27}, C_{28}, C_{30} 사이클로 알칸의 배합 양보다 많은, 기유 조성물.

청구항 20

제17항 또는 제18항에 있어서,

0.5 wt% 미만의 방향족 탄화수소;

0.5 wt% 미만의 디-, 트리-, 테트라- 또는 그 이상의 나프텐;

1 wt% 미만의 산소 함유 화합물;

ASTM D 3120을 사용하여 측정된 300 ppm 미만의 황 함량;

ASTM D 4629를 사용하여 측정된 100 ppm 미만의 질소 함량을 포함하는, 기유 조성물.

청구항 21

제17항 또는 제18항에 있어서,

ASTM D7500을 사용하여 측정된 350℃ 내지 650℃ 예컨대 380℃ 내지 650℃ 예컨대 420℃ 내지 650℃ 의 비점;

ASTM D2270을 사용하여 측정된 140 초과의 점도 지수 (VI);

ASTM D5800 또는 CECL-40-93-B를 사용하여 측정된 10 wt% 미만의 노아크 휘발성 지수;

ASTM D7346을 사용하여 측정된 -10℃ 미만의 유동점;

ASTM D5293을 사용하여 측정된 1800 cP 미만의 콜드 크랭킹 시뮬레이터 점도(CCS-35℃);

ASTM D5293을 사용하여 측정된 1300 mPas 미만의 콜드 크랭킹 시뮬레이터 점도(CCS-30℃); 및

EN ISO 3104를 사용하여 측정된 5mm^2/s 미만의 동점도(KV100)의 특성 중 하나 이상을 갖는, 기유 조성물.

청구항 22

제17항 또는 제18항에 있어서,

적어도, ASTM D5800 또는 CECL-40-93-B를 사용하여 측정된 10 wt% 미만의 노아크 휘발성 지수; 및

ASTM D5293을 사용하여 측정된 1600 mPas 미만, 예컨대 1300 mPas 미만의 콜드 크랭킹 시뮬레이터(CCS-30℃) 점도의 특성을 갖는, 기유 조성물.

청구항 23

제17항 또는 제18항에 있어서,

1 wt% 내지 15 wt%의 C_{20-30} 알칸을 더 포함하는, 기유 조성물.

청구항 24

제17항 또는 제18항에 있어서,

95 wt% 이상의 탄화수소 또는 99 wt% 이상의 탄화수소를 포함하는, 기유 조성물.

청구항 25

제17항 또는 제18항에 있어서,

90 wt% 이상의 알칸을 포함하는, 기유 조성물.

청구항 26

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 이소-알칸은, C_{31} 알칸의 3가지 이상의 상이한 구조의 이성질체를 포함하는, 기유 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 생물학적 오일의 수소 처리 분야에 관한 것으로서, 특히, 재생성 기유 조성물, 및 재생성 기유를 공정 효율적인 방식으로 제조하는 방법과 같은 재생성 기유를 제조하기 위한 방법, 특히, 감소된 수소 소모로 증가된 가치의 재생성 기유를 수득하기 위한 에너지 효율적인 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 식물성 오일 및 동물성 지방과 같은 생물학적 오일의 수소 처리와 관련된 기술은, 20세기 말 식물성 오일의 수소화 탈산소화 및 수소화 이성질화의 조합 단계가 최초로 발견되어 저온 유동성 특성이 개선된 재생성 디젤을 제조하게 된 이후로 많은 주목을 받았다. 21세기 초부터, 재생성 기유의 이중 결합 올리고머화 또는 지방산의 케톤화 반응을 포함한 다수의 경로를 통해 재생성 기유의 제조에 관해서도 연구되고 있다.

[0003] 생물학적 오일의 수소 처리는 대부분 촉매 작용을 위한 것이다. 산업 규모(생물학적 오일은 연간 100 kt 초과) 상, 생물학적 오일의 촉매적 수소 처리는 유지 보수가 요구되기 전에 플랜트 또는 반응기가 스트림 상에서 지속할 수 있는 시간과 같은 여러 문제에 직면해 있다. 스트림 상에서의 시간 저하의 원인 중 하나는 촉매의 비활성화 또는 촉매층의 물리적 막힘으로 인해 바람직하지 않은 압력 강하가 증가한다는 것이다. 촉매 수명은 공급 원료의 품질에 크게 의존한다. 촉매적 수소 처리의 과제 중 하나는 촉매 수명이며, 특히, 예컨대 매우 적은 양의 유리 지방산을 가지는 식용 채종유처럼 덜 분해된 생물학적 오일과 비교하여 특정 양의 더 많은 반응성 유리 지방산(free fatty acids; FFA)과 함께 글리세리드를 포함하는 더 분해된 공급물의 처리와 조합하는 경우에 있어서의 촉매 수명이다. 생물학적 오일의 수소 처리에서 또 다른 과제는 생물학적 오일을 재생성 디젤 또는 재생성 기유로 변환하는 데 필요한 전체 수소량을 줄이는 것이다.

[0004] EP 1 741 768(출원인: 네스테 오와이제이(Neste Oyj))은 5 wt% 초과하는 유리 지방산을 갖는 생물학적 오일로부터 출발하여 디젤 제조시 바람직하지 않은 부작용에 대한 해결책을 제공한다. 유리 지방산 함유 공급물을 다량의 탄화수소 희석제로 희석하는 것은 바람직하지 않은 부작용을 감소시켜서 촉매 수명 시간을 개선함으로써, 스트림 상에서 더 많은 시간을 허용하는 것으로 확인됐다.

[0005] 식용으로 사용할 수 없는 재생성 오일을 사용하고자 하는 수요가 존재한다. 재생성 디젤 및 재생성 기유로 처리하기 위해 사용되는 생물학적 오일은 종래 기술에서 참조되기도 하는 순수한 트리글리세리드 공급물 또는 순수한 유리 지방산 공급물의 예들과 비교하면 점점 더 악화되고 더욱 복잡해진다. 따라서, 다양한 양의 유리 지방산을 함유하는 상기 악화되고 복잡한 생물학적 오일 또는 이들의 혼합물을 이용할 수 있는 방법, 특히 재생성 디젤 및 재생성 기유의 제조를 위한 방법이 해당 분야에서 요구된다.

[0006] WO 2007/068795 A1(출원인: 네스테 오일 오와이제이(Neste Oil Oyj))은 탄화수소로 희석되고, 예비 수소화, 케톤화, 수소화 탈산소화, 탈거(strip), 수소화 이성질화, 선택적인 수소화 마감 및 증류에 의해 재생성 기유, 재생성 디젤 및 재생성 가솔린으로 처리되는 복합체 공급물이 개시되어 있다(예컨대, 해당 출원의 도 1 참조)

[0007] 유리 지방산 및 지방산 에스테르를 함유하는 낮은 가치의 생물학적 오일을 재생성 기유 및 재생성 디젤로 예컨대 에너지 소모, 촉매 수명 및 수소 소모와 관련하여 효율적인 방식으로 처리할 수 있는 방법이 더 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술을 고려한 것으로서, 본 발명의 목적은 일정량의 유리 지방산을 갖는 재생성 오일의 보다 효율적인 가공 방법을 제공하는 것이며, 특히, 감소된 수소 소모 및/또는 증가된 촉매 수명을 도모하지만 이에 제한되지는 않는다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 a) 공급 원료를 제공하는 단계로서, 상기 공급 원료는 포화 유리 지방산의 혼합물 5 wt% 이상, 및 많아야 불포화 유리 지방산, 지방산 에스테르, 지방 아미드, 지방 알코올, 및 지방산의 모노-글리세리드, 디-글리세리드 및 트리-글리세리드 등의 지방산 글리세롤로 이루어진 목록으로부터 선택된 하나 이상의 화합물의 잔여물을 포함하는 단계; b) 상기 공급 원료를 적어도, 90 wt% 이상의 포화 C_n 유리 지방산, 3 wt% 이하의 불포화 유리 지방산을 포함하는 포화 지방산 공급물로 분리하되, n은 정수 값 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 예컨대 14 내지 22의 정수 값, 예컨대 14, 16, 18, 20, 22 중의 하나, 및 하나 이상의 포화 지방산 제거 공급물에서 선택된 하나인 단계; c) 2개의 지방산이 반응하여 케

톤 스트림을 생성하는 케톤화 반응 조건에 상기 포화 지방산 공급물을 적용하되, 상기 케톤 스트림은 탄소수 2n-1개인 포화 케톤을 주요 부분으로 포함하는 단계; d) 재생성 기유를 포함하는 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림을 생성하기 위해, 상기 케톤 스트림을 수소첨가 탈산소화 반응 조건 및 수소화 이성질화 반응 조건 모두에 동시에 또는 순차적으로 적용하는 단계; 및 e) 선택적으로 단계 d)의 생성물을 증류시켜 증류된 재생성 기유를 수득하는 단계를 포함하며, 수소화 또는 가수 분해에 의한 전처리는 단계 a) 내지 c)에서 또는 그 사이에 수행되지 않는, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유를 제조하기 위한 방법을 제공한다.

[0010] 즉, 본 발명의 발명자들은 본 발명의 제1 측면에 있어서, 유리 지방산 및 지방산 에스테르를 함유하는 분해된 저가치의 생물학적 오일의 공급 원료가, 포화 유리 지방산의 적어도 일부를 공급물 원료로부터 먼저 분리하고 이러한 포화 유리산 공급물을 케톤화 반응에 이은 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화 반응에서 별도로 처리하여 재생성 기유 스트림을 수득하는 효율적인 방식으로, 재생성 기유 및 재생성 디젤유로 처리될 수 있음을 발견하였다.

[0011] 이러한 낮은 가치의 생물학적 오일 사이의 이러한 특정 조합, 단일 탄소수 포화 유리 지방산으로부터의 분리는 많은 이점을 제공한다. 이점 중의 하나는 종래 기술과 달리 포화 유리 지방산 공급물의 예비 수소화 또는 가수 분해가 불필요하다는 것이다. 예비 수소화 스테이지를 생략하면 에너지와 수소가 절약된다. 케톤 스트림을 얻기 위해 케톤화 스테이지와 조합한 예비 수소화 스테이지를 생략하는 것은, 케톤화 동안 지방산의 산소 함량의 75 %가 수소의 소모 없이 CO_2 및 H_2O로 제거되어 케톤 스트림을 탈산화된 기유로 전환하기 위해 수소가 더 적게 필요하게 되기 때문에 결합된 수소의 양이 줄어든다는 점에서 유리하다.

[0012] 추가적으로, 전체 스트림의 케톤화에 비해 바람직하지 않은 올리고머화 반응이 더 적게 존재하므로, 포화 유리 지방산을 갖는 분리된 공급물의 케톤화 반응은 유리 지방산이 케톤으로 거의 완전하게(90 % 초과, 95 % 초과, 99 % 초과 또는 심지어 99.5 % 초과) 전환되는 조건 하에서 수행될 수 있다. 또한, 이러한 케톤 스트림은, 트리글리세리드 또는 유리 지방산을 또한 포함하는 공급물과 비교하여, 온화한 수소첨가 탈산소화 조건 하에서 해당 파라핀으로 전환될 수 있는데, 케톤의 수소화는 덜 가혹한 조건이 필요하기 때문이다. 예컨대 포화 C_{16} 유리 지방산과 같이 단일 탄소수만을 갖는 포화 유리 지방산 공급물의 재생성 기 유로의 처리를 통해, 거의 배타적으로 C_{31}인 기유의 재생성 기유 생성물을 제공하며, 이는 더 넓은 탄소수 분포를 갖는 기유에 비해 고가치의 기유이다. 따라서, 본 방법은 배경 기술 항목에서 언급된 바와 같이 종래 기술의 일부 방법들보다 적은 수소를 사용하여, 저가치의 생물학적 오일로부터 고가치의 기유를 제조하는 효율적인 방법을 제공한다. 상기 방법은 디젤 연료를 제조할 수도 있으며, f) 상기 하나 이상의 유리 지방산 제거 공급물을 수소첨가 탈산소화 반응 조건 및 수소화 이성질화 반응 조건 모두에 동시에 또는 순차적으로 적용하여 상기 디젤 연료를 포함하는 탈산소화되고 이성질화된 디젤 스트림을 생성하는 단계; g) 선택적으로 단계 f)로부터 수득한 상기 스트림을 증류시켜 증류된 디젤 연료를 수득하는 단계를 포함한다.

[0013] 추가적인 이점으로서, 상기 지방산 제거 공급물은 (초기) 공급 원료와 비교하여 더 적은 유리 지방산을 함유할 것이고, 따라서 전체 공급 원료의 수소 첨가와 비교하여 더 적은 수소를 사용할 것이다. 따라서, 케톤화 동안 지방산의 산소 함량의 75 %가 수소를 소모하지 않으면서도 CO_2 및 H_2O로 제거되어 결과적으로 더 적은 수소가 케톤 스트림을 변환하는 데 필요하게 되기 때문에, 별도의 유리 지방산 공급물의 케톤화 반응으로 인한 전반적인 수소 소모가 줄어들게 된다. 따라서, 본 발명에 따른 어떠한 분리 없는 탄화수소로의 전환에 비해, 공급물의 분리로 인해 전반적인 수소 소모가 감소하게 된다. 또한, 완전한 케톤화 전환을 구현할 수 있는 경우, 즉 가혹한 반응 조건이 필요한 비전환 유리 지방산이 없거나 거의 없는 경우, 케톤 스트림에 대한 온화한 수소첨가 탈산소화 조건이 제공된다. 또한, 지방산은 부식성이 있으며 HDO 중에 부작용을 발생시킬 수 있다. 따라서, 수소첨가 탈산소화 촉매를 포함하는 반응기에 대해 더 긴 스트림 상의 시간이 달성될 수 있는데, 이는 임의의 선행 분리를 거치지 않은 동일한 공급물의 수소 처리에 비해 유리 지방산이 적게 노출되기 때문이다.

[0014] 상기 공급 원료는 포화 지방산의 혼합물의 10 wt% 이상을 포함할 수 있고, 상기 하나 이상의 화합물은 유리 지방산, 지방산 에스테르, 지방산 글리세롤 또는 이들의 혼합물로서 10 wt% 이상의 불포화 지방산을 포함한다. 상기 공급 원료는 예컨대 20 wt% 이하의 방향족 화합물, 예컨대 20 wt% 이하의 방향족 화합물, 예컨대 10 wt% 이하, 예컨대 5 wt% 이하 또는 1 wt% 이하의 방향족 화합물을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 포화 지방산 공급물의 포화 C_n 유리 지방산은 n이 10, 12, 14, 16인 탄소수를 가질 수 있으며, 예컨대 팔미트산일 수 있으며, 이때 n은 16이다.

[0016] 상기 생물학적 기원의 공급 원료는 포화 지방산의 혼합물 30 wt% 이상을 포함할 수 있다. 상기 생물학적 기원의

공급 원료의 10 wt% 이상의 불포화 지방산을 포함하는 하나 이상의 화합물은 C_{18} 불포화 지방산을 포함할 수 있다. 상기 공급 원료는 팜유 지방산 증류물 (palm oil fatty acid distillate; PFAD)일 수 있다.

[0017] 상기 생물학적 기원의 공급 원료의 분리는 증류 및/또는 냉각에 의한 결정화를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 분리는 100℃ 내지 300℃ 의 온도 및 0.5 kPa 내지 5 kPa의 증류압에서 5개 이상의 이상적인 스테이지를 갖는 증류탑에서의 증류를 포함할 수 있다. 상기 분리는 150℃ 내지 285℃ 의 온도 및 0.9 kPa 내지 3.5 kPa의 증류압에서 15개 이상의 이상적인 스테이지를 갖는 증류탑에서의 증류를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 케톤화 반응 조건은 케톤화 촉매의 존재하에 300℃ 내지 400℃ 범위의 온도, 5 barg 내지 30 barg 범위의 압력 및 0.25 h^{-1} 내지 3 h^{-1} 범위의 WHSV를 포함하며, 상기 케톤화 촉매는 선택적으로 0.1 내지 1.5 가스/공급물 비(w/w) 범위의 가스의 존재하에 금속 산화물 촉매를 포함할 수 있고, 상기 가스는 CO_2, H_2, N_2, CH_4, H_2O에서 선택되는 하나 이상이다.

[0020] 상기 캐톤화 촉매는 Ti, Mn, Mg, Ca, 및 Zr 함유 금속 산화물 촉매 중 하나 이상으로 이루어진 목록에서 선택된 금속 산화물 촉매일 수 있고, 바람직하게는 상기 케톤화 촉매는 Ti 함유 금속 산화물 촉매이다. 예컨대, 상기 케톤화 촉매는 선택적으로 지지체상의 TiO_2일 수 있다. 예컨대, TiO_2는 평균 기공 직경이 80 Å 내지 160 Å, 및/또는 BET 면적이 40 m^2/g 내지 140 m^2/g, 및/또는 다공성이 0.1 cm^3/g 내지 0.3 cm^3/g인 아나타제 형태를 갖다.

[0021] 상기 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림 또는 상기 증류된 재생성 기유는 100 ppm 미만의 산소 함량, 100℃에서 3 cSt 내지 15 cSt의 점도, 120 초과 예컨대 120 내지 170의 점도 지수를 가질 수 있다.

[0022] 상기 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림 또는 상기 증류된 재생성 기유는 0℃ 미만의 유동점을 가질 수 있다.

[0023] 상기 포화 유리 지방산 공급물이 팔미트산으로 필수적으로 구성되는 경우, 고가치의 기유 조성물을 수득할 수 있다.

[0024] 따라서, 기유 조성물은:

[0025] - 60 wt% 초과의 C_{31} 알칸;

[0026] - 20 wt% 미만의 C_{32} 이상의 알칸;

[0027] - 상기 알칸은 70 wt% 이상의 이소-알칸을 포함하고; 및

[0028] - 9 wt% 미만, 바람직하게는 4.5 wt% 미만의 사이클로 알칸을 포함하며;

[0029] - 바람직하게는 탄화수소의 중량 백분율은 장 이온화 질량 분석법(FI-MS)을 사용하여 측정된다.

[0030] 상기 기유 조성물은 추가로 다음을 포함 할 수 있다:

[0031] - 1 wt% 내지 10 wt%의 C_{20-30} 알칸;

[0032] - 바람직하게는 탄화수소의 중량 백분율 장 이온화 질량 분석법(FI-MS)을 사용하여 측정된다.

[0033] 본 명세서에 설명된 본 방법에 따라 제조된 기유 조성물은 지문(fingerprint)에 의해 다음과 같은 점에서 추가적으로 특징을 가질 수 있다:

[0034] - wt%에 있어서 C_{29} 및 C_{30} 알칸의 배합 양은 C_{26} 및 C_{27} 알칸의 배합 양보다 적고; 및/또는

[0035] - wt%에 있어서 C_{29} 및 C_{31} 사이클로 알칸의 배합 양은 C_{25}, C_{26}, C_{27}, C_{28}, C_{30} 사이클로 알칸의 배합 양보다 많다;

[0036] 바람직하게는 장 이온화 질량 분석법(field ionisation mass spectrometry; FI-MS)을 사용하여 탄화수소의 중량 백분율을 측정한다.

[0037] 상기 기유 조성물은 추가로 다음을 포함 할 수 있다:

[0038] - 0.5 wt% 미만의 방향족 탄화수소;

[0039] - 0.5 wt% 미만의 디-, 트리-, 테트라- 또는 그 이상의 나프텐;

[0040] - 1 wt% 미만의 산소 함유 화합물;

[0041] - ASTM D 3120을 사용하여 측정된 300 ppm 미만의 황 함량;

[0042] - ASTM D 4629를 사용하여 측정된 100 ppm 미만의 질소 함량.

[0043] 바람직하게는 장 이온화 질량 분석법(FI-MS)을 사용하여 탄화수소의 중량 백분율을 측정한다.

[0044] 또한, 상기 기유 조성물은 추가로 다음 특성 중 하나 이상을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다:

[0045] - ASTM D7500을 사용하여 측정된 350℃ 내지 650℃ 예컨대 380℃ 내지 650℃ 예컨대 420℃ 내지 650℃ 의 비점;

[0046] - ASTM D2270을 사용하여 측정된 140 초과의 점도 지수 (VI)

[0047] - ASTM D5800 또는 CECL-40-93-B를 사용하여 측정된 10 wt% 미만의 노아크(Noack) 휘발성 지수(volatility number);

[0048] - ASTM D7346을 사용하여 측정된 -10℃ 미만의 유동점;

[0049] - ASTM D5293을 사용하여 측정된 1800 cP 미만의 콜드 크랭킹 시뮬레이터(Cold-Cranking Simulator 점도(CCS-35℃);

[0050] - ASTM D5293을 사용하여 측정된 1300 mPas 미만의 콜드 크랭킹 시뮬레이터 점도(CCS-30℃);

[0051] - EN ISO 3104를 사용하여 측정된 5mm^2/s 미만의 동점도(KV100).

[0052] 예컨대, 상기 기유 조성물은 적어도 다음 특성을 가질 수 있다:

[0053] - ASTM D5800 또는 CECL-40-93-B를 사용하여 측정된 10 wt% 미만의 노아크 휘발성 지수; 및

[0054] - EN ISO 3104를 사용하여 측정된 5mm^2/s 미만의 동점도(KV100).

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 재생성 기유 생성물의 개괄을 도시한다.

도 2는 선택적인 나프타 및/또는 디젤 제조뿐만 아니라 산성수 탈거제 및 재순환 가스 루프 형태의 기유 및 디젤 제조를 위한 추가적인 공유 지지 단위를 구비한 재생성 기유 제조에 대한 개괄을 도시한다.

도 3은 추가적이고 선택적인 산성수 탈거제 및 재순환 가스 루프를 갖춘 통합된 재생성 기유, 디젤 및 나프타 제조의 개괄을 도시한다.

도 4는 60 wt% 초과의 C_{31} 알칸을 갖는 C_{31} 기유의 시료에 대한 장 이온화 질량 분석(FI-MS) 결과를 도시한다. C_{31} 기유(도면에서 "이성질화된 C31 생성물"로 표시)는 PFAD의 증류로부터 수득된 팔미트산의 액상 촉매화된 케톤화에 이은 수소첨가 탈산소화("수소첨가 탈산소화된 C31 생성물") 및 수소화 이성질화("이성질화된 C31 생성물") 반응에 의해 수득하여, 도 1의 C_{31} 기유로서 포화 C_{31} 이소-파라핀계 물질을 생성했다.

도 5는 본 발명에 따른 C_{31} 기유의 FI-MS 분석을 도시하며(표 1), 파라핀 및 모노-나프텐의 wt%가 탄소수 4 내지 72의 함수로서 제공된다. C_{31} 기유는 60 wt% 초과, 예컨대 80 wt% 초과의 C_{31} 알칸(파라핀)을 가지며, 모노 나프텐의 양이 적다는 것을 알 수 있다.

도 6은 네스테 오와이제이(Neste Oyj) 사의 전형적인 에이피아이(API) 그룹 III 오일("넥스베이스 그룹 III(NEXBASE group III)"), 본 발명의 C_{31} 재생성 기유(RBO)("넥스베이스 알비오(NEXBASE RBO)"), 전형적인 폴리-알파-올레핀 오일("피에이오 티피컬(PAO typical)"), 전형적인 기체-액체 기유("지티엘(GTL)") 및 하이드로크래커 하부 오일의 수소화 이성질화로부터의 전형적인 에이피아이 그룹 III 플러스(API 그룹 III+) 유형 파라핀계 기유("유베이스 플러스(Yubase+)")을 포함하여 여러 저점도 기유의 -30℃에서의 콜드 크랭킹 시뮬레이터 점도(CCS-30℃) 의 함수로서 노아크 휘발성에 대한 결합된 성능을 도시한다. 저점도 기유에는 낮은 노아크 휘발성과 낮은 CCS-30℃ 점도가 바람직하다. 그러나, 그림 6의 도표에 도시된 바와 같이, 노아크 휘발성이 낮으면 일반적으로 CCS-30℃ 점도가 높아지고, 반대로 CCS-30℃ 점도가 낮으면 일반적으로 노아크 휘발성이 높아진다는

점에서, 상기 두 특성간에는 두 특성 사이에는 일반적으로 상충(trade-off) 관계가 있다. 본 발명의 C_{31} RBO를 다른 전형적인 저점도 기유와 비교하면, 동일한 노아크 휘발성에서 다른 기유는 본 발명의 C_{31} RBO에 비해 훨씬 높은 CCS-30℃ 점도를 가지며, 동일한 CCS-30℃ 점도에서 본 발명의 C_{31} RBO는 다른 기유에 비해 훨씬 낮은 노아크 휘발성을 가지는 것을 알 수 있다. 도 6으로부터, 본 발명의 C_{31} RBO가 다른 저점도 기유에 비해 훨씬 더 좁은 범위의 노아크 휘발성(5-9 wt%) 및 CCS-30℃ 점도(900-1200 mPas)를 가진다는 점을 알 수 있고, 따라서 더 잘 정의된 생성물인 것으로 간주될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서, 명확성을 위해 특정 용어를 사용한다. 그러나, 본 발명은 상기 선택된 특정 용어에 제한되도록 의도되지 않았으며, 각각의 특정 용어는 유사한 목적을 달성하기 위해 유사한 방식으로 작용하는 모든 기술적 등가물을 포함하는 것으로 이해된다.

[0057] 본 발명의 목적은 일정량의 유리 지방산을 갖는 재생성 오일의 보다 효율적인 가공 방법을 제공하는 것이며, 특히, 감소된 수소 소모 및 증가된 촉매 수명을 도모하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0058] 본 발명은 전술한 종래 기술을 고려한 것으로서, 본 발명의 목적은 일정량의 유리 지방산을 갖는 재생성 오일의 보다 효율적인 가공 방법을 제공하는 것이며, 특히, 감소된 수소 소모 및/또는 증가된 촉매 수명을 도모하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0059] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유를 제조하기 위한 방법을 제공하며, 상기 방법은, a) 공급 원료를 제공하는 단계로서, 상기 공급 원료는 포화 유리 지방산의 혼합물 5 wt% 이상, 및 많아야 불포화 유리 지방산, 지방산 에스테르, 지방 아미드, 지방 알코올, 및 지방산의 모노-글리세리드, 디-글리세리드 및 트리-글리세리드 등의 지방산 글리세롤로 이루어진 목록으로부터 선택된 하나 이상의 화합물의 잔여물을 포함하는 단계; b) 상기 공급 원료를 적어도, 90 wt% 이상의 포화 C_n 유리 지방산, 3 wt% 이하의 불포화 유리 지방산을 포함하는 포화 지방산 공급물로 분리하는 단계로서, n은 정수 값 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, (바람직하게는 14 내지 22, 예컨대 14, 16, 18, 20, 22의 정수 값) 중의 하나, 및 하나 이상의 포화 지방산 제거 공급물에서 선택된 하나인 단계; c) 2개의 지방산이 반응하여 케톤 스트림을 생성하는 케톤화 반응 조건에 상기 포화 지방산 공급물을 적용하되, 상기 케톤 스트림은 탄소수 2n-1개인 포화 케톤을 주요 부분으로 포함하는 단계; d) 재생성 기유를 포함하는 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림을 생성하기 위해, 상기 케톤 스트림을 수소첨가 탈산소화 반응 조건 및 수소화 이성질화 반응 조건 모두에 동시에 또는 순차적으로 적용하는 단계; 및 e) 선택적으로 단계 d)의 생성물을 증류시켜 증류된 재생성 기유를 수득하는 단계를 포함하며, 수소화 또는 가수 분해에 의한 전처리는 단계 a) 내지 c)에서 또는 그 사이에 수행되지 않는다.

[0060] 즉, 본 발명의 발명자들은 본 발명의 제1 측면에 있어서, 유리 지방산 및 지방산 에스테르를 함유하는 분해된 저가치의 생물학적 오일의 공급 원료가, 포화 유리 지방산의 적어도 일부를 공급물 원료로부터 먼저 분리하고 이러한 포화 유리산 공급물을 케톤화 반응에 이은 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화 반응에서 별도로 처리하여 재생성 기유 스트림을 수득하는 효율적인 방식으로, 재생성 기유 및 재생성 디젤유로 처리될 수 있음을 발견하였다.

[0061] 이러한 낮은 가치의 생물학적 오일 사이의 이러한 특정 조합, 단일 탄소수 포화 유리 지방산으로부터의 분리는 많은 이점을 제공한다. 이점 중의 하나는 종래 기술과 달리 포화 유리 지방산 공급물의 예비 수소화 또는 가수 분해가 불필요하다는 것이다. 예비 수소화 스테이지를 생략하면 에너지와 수소가 절약된다. 케톤 스트림을 얻기 위해 케톤화 스테이지와 조합한 예비 수소화 스테이지를 생략하는 것은, 케톤화 동안 지방산의 산소 함량의 75 %가 수소의 소모 없이 CO_2 및 H_2O로 제거되어 케톤 스트림을 탈산화된 기유로 전환하기 위해 수소가 더 적게 필요하게 되기 때문에 결합된 수소의 양이 줄어든다는 점에서 유리하다.

[0062] 추가적으로, 전체 스트림의 케톤화에 비해 바람직하지 않은 올리고머화 반응이 더 적게 존재하므로, 포화 유리 지방산을 갖는 분리된 공급물의 케톤화 반응은 유리 지방산이 케톤으로 거의 완전하게(90 % 초과, 95 % 초과, 99 % 초과 또는 심지어 99.5 % 초과) 전환되는 조건 하에서 수행될 수 있다. 또한, 이러한 케톤 스트림은, 트리글리세리드 또는 유리 지방산을 또한 포함하는 공급물과 비교하여, 온화한 수소첨가 탈산소화 조건 하에서 해당 파라핀으로 전환될 수 있는데, 케톤의 수소화는 덜 가혹한 조건이 필요하기 때문이다. 예컨대 포화 C_{16} 유리 지

방산과 같이 단일 탄소수만을 갖는 포화 유리 지방산 공급물의 재생성 기 유로의 처리를 통해, 거의 배타적으로 C_{31}인 기유의 재생성 기유 생성물을 제공하며, 이는 더 넓은 탄소수 분포를 갖는 기유에 비해 고가치의 기유이다. 따라서, 본 방법은 배경 기술 항목에서 언급된 바와 같이 종래 기술의 일부 방법들보다 적은 수소를 사용하여, 저가치의 생물학적 오일로부터 고가치의 기유를 제조하는 효율적인 방법을 제공한다.

[0063] 상기 방법은 디젤 연료를 제조할 수도 있으며, f) 상기 하나 이상의 유리 지방산 제거 공급물을 수소첨가 탈산소화 반응 조건 및 수소화 이성질화 반응 조건 모두에 동시에 또는 순차적으로 적용하여 상기 디젤 연료를 포함하는 탈산소화되고 이성질화된 디젤 스트림을 생성하는 단계; g) 선택적으로 단계 f)로부터 수득한 상기 스트림을 증류시켜 증류된 디젤 연료를 수득하는 단계를 포함한다.

[0064] 추가적인 이점으로서, 상기 지방산 제거 공급물은 (초기) 공급 원료와 비교하여 더 적은 유리 지방산을 함유할 것이고, 따라서 전체 공급 원료의 수소 첨가와 비교하여 더 적은 수소를 사용할 것이다. 따라서, 케톤화 동안 지방산의 산소 함량의 75 %가 수소를 소모하지 않으면서도 CO_2 및 H_2O로 제거되어 결과적으로 더 적은 수소가 케톤 스트림을 변환하는 데 필요하게 되기 때문에, 별도의 유리 지방산 공급물의 케톤화 반응으로 인한 전반적인 수소 소모가 줄어들게 된다. 따라서, 본 발명에 따른 어떠한 분리 없는 탄화수소로의 전환에 비해, 공급물의 분리로 인해 전반적인 수소 소모가 감소하게 된다. 또한, 완전한 케톤화 전환을 구현할 수 있는 경우, 즉 가혹한 반응 조건이 필요한 비전환 유리 지방산이 없거나 거의 없는 경우, 케톤 스트림에 대한 온화한 수소첨가 탈산소화 조건이 제공된다. 또한, 지방산은 부식성이 있으며 HDO 중에 부작용을 발생시킬 수 있다. 따라서, 수소첨가 탈산소화 촉매를 포함하는 반응기에 대해 더 긴 스트림 상의 시간이 달성될 수 있는데, 이는 임의의 선행 분리를 거치지 않은 동일한 공급물의 수소 처리에 비해 유리 지방산이 적게 노출되기 때문이다.

[0065] 이하, 본 발명의 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유를 제조하는 방법, 및 추가적으로 디젤 연료를 제조하는 방법을 보다 상세히 설명한다.

[0066] 본 발명에 따른 재생성 기유는 지방산의 케톤화로부터 유도된다는 점에서 높은 파라핀계일 수 있다. 따라서, 상기 재생성 기유는 매우 적은 방향족 또는 산소화물을 포함할 수 있다. 기유이므로, 예컨대 380℃ 를 초과하는 기유 비등 범위 내에서 비등한다.

[0067] 재생성 디젤 연료(또는 재생성 디젤 연료 성분)는 예컨대 생물학적 오일의 모노-알킬 지방산 에스테르인 산소 함유 바이오 디젤과는 달리 탄화수소 디젤 생성물이다. 디젤 연료이기 때문에, 180℃ 내지 350℃ 예컨대 180℃ 내지 350℃ 의 디젤 비등 범위 내에서 비등한다. 일예로 EN15940에 따른 디젤 연료 또는 예컨대 EN 590에 따른 디젤 연료용 디젤 연료 성분이 있다.

[0068] 재생성 기유, 디젤 또는 나프타에 공통적인 것은 이들이 높은 파라핀계일 수 있는 반면, 방향족 및/또는 산소화물의 함량은 0.5 부피% 미만과 같이 매우 낮을 수 있다는 것이다.

[0069] 재생성한 함량은 출발 물질로부터 결정될 수 있을 뿐만 아니라, ASTM D6866에 기술된 바와 같이 ^{14}C, ^{13}C 및/또는 ^{12}C를 포함하는 동위 원소 분포에 의해 상기 생성물들에서 결정될 수 있다.

[0070] 공급 원료

[0071] 공급 원료가 제공된다. 상기 공급 원료는 유리 지방산 및 지방산 에스테르, 예컨대 지방산 글리세롤의 혼합물의 주요 부분을 포함한다. 이는 케톤화 반응이 유리 지방산을 필요로 하기 때문이며, 분해되거나 낮은 가치의 생물학적 오일은 통상적으로 유리 지방산 및 지방산 글리세롤, 예컨대 트리글리세리드 또는 부분적인 글리세리드의 혼합물이기 때문이다. 유리 지방산 및 지방산 에스테르의 상기 주요 부분은 50 wt% 초과, 예컨대 70 wt% 초과, 90 wt% 초과인 것으로 간주될 수 있다.

[0072] 분해된 생물학적 오일에서, 높은 가치의 식용유로 사용될 수 있는 트리글리세리드의 일부는 유리 지방산 및 부분 글리세리드, 예컨대 모노- 및 디-글리세리드로 분해되었다. 따라서, 낮은 가치의 생물학적 오일은 글리세리드 함량(모노-, 디- 및 트리-글리세리드의 조합된 양)에 비해 더 많은 양의 유리 지방산을 가질 수 있다. 예컨대, 팜유 원유를 정제하는 경우에, 팜유 탈거제를 사용하여 팜유 원유를 높은 가치의 식용 팜유와 낮은 가치의 팜유 지방산 증류물(PFAD)로 분리할 수 있다. 상기 낮은 가치의 PFAD는 식용에 적합하지 않으며, 본 발명에 따른 방법에서 유리하게 사용될 수 있다.

[0073] 따라서, 상기 공급 원료는 유리 지방산의 주요 부분을 함유하는 팜유 지방산 증류물(PFAD)일 수 있다. PFAD는 유리 지방산 및 부분 글리세리드와 같은 지방산 에스테르를 함유하는 낮은 가치의 생물학적 오일의 일 예이다.

이러한 분해 지방은 식품 제조에 부적합하며, 팜유가 식품 산업의 품질 표준을 충족시키기 이전에 팜유 정제 공정 중에 제거될 필요가 있다. PFAD의 지방산 조성은 원료에 따라 다르다. 대부분이 트리글리세리드를 포함하는 팜유와 같은 식용유에서 분해된 유리 지방산 함량을 낮게 유지하는 것은 일반적으로 바람직하다. PFAD는 식품 생산에 적합하지 않은 부산물이다. 지방산 에스테르 함량과 비교하여 더 많은 양의 유리 지방산과 같은 트리글리세리드(팜유 트리글리세리드가 식용 팜유로 사용되므로) 보다 유리 지방산 함량이 더 높다.

[0074] 팜유 지방산 증류물(PFAD)은 정제 팜유 원유의 부산물이다. 상온에서 연갈색 반고체이며 가열시 갈색 액체로 융해된다. PFAD의 조성은 다양한 반면, PFAD의 최소 유리 지방산(FFA) 함량은 60 wt%일 수 있다. PFAD 제공업체가 이행하도록 요구되는 계약 규격은 종종 70 wt% 이상의 FFA를 특정하는데, 이는 FFA 함량이 종종 80 wt% 이상임을 의미한다. FFA 함량은 65 wt% 내지 95 wt%, 예컨대 80 wt% 내지 90 wt%일 수 있다.

[0075] 또한, PFAD는 지방산의 모노-글리세리드, 디-글리세리드 및 트리-글리세리드로부터 선택된 지방산 글리세롤을 함유한다. 예컨대, 지방산 글리세롤 함량은 2 wt% 초과 또는 20 wt% 미만, 예컨대 2 wt% 내지 15 wt%의 범위일 수 있다.

[0076] PFAD의 나머지 성분은 토코페롤, 토코트리에놀, 스테롤, 스쿠알렌 및 휘발성 물질과 같은 불비누화물일 수 있다. 예컨대, 상기 비누화 불가능한 물질의 함량은 0.5 wt% 초과 또는 3 wt% 미만, 예컨대 0.5 wt% 내지 2.5 wt% 범위일 수 있다.

[0077] PFAD는 미량 금속, 예컨대 Cr, Ni, Cu, Fe를 더 포함할 수 있다.

[0078] 보니 테이 엔 핑(Bonnie Tay Yen Ping) 및 모타르 유세프(Mohtar Yusof)는 2009년 "팜유로부터의 지방산 증류물의 특성 및 속성(Characteristics and Properties of Fatty Acid Distillates from Palm Oil)"(오일 팜 공부 59, 5-11 페이지(Oil Palm Bulletin 59. p. 5-11))을 출판하여 PFAD의 조성에 관한 업데이트된 정보를 제공하였으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0079] 발명에 따른 생물학적 기원의 공급 원료의 일례로 PFAD를 들었지만, 다른 적합한 생물학적 기원의 공급 원료들이 존재한다. 예컨대, 유리 지방산을 함유하는 기타의 식물성 오일 또는 동물성 지방, 식물성 오일 또는 동물성 지방, 폐식용유를 정제한 다양한 등급의 생성물, 톨유 원유(crude tall oil; CTO), 톨유, 톨유 헤드(tall oil heads), 톨유 지방산(tall oil fatty acids; TOFA)을 정제한 톨유, 옐로 그리스, 가금류 지방, 어유, 또는 함유(含油)화학 제조시의 산유 부산물 등과 같은 다양한 등급의 생성물이 있다.

[0080] 또한, 생물학적 기원의 공급 원료는 다수의 상이한 생물학적 기원의 공급 원료의 혼합물일 수 있다. 예컨대, 지방산 에스테르보다 유리 지방산이 많은 1종 이상의 식물성 오일 또는 동물성 지방을 지방산 에스테르보다 유리 지방산이 적은 1종 이상의 식물성 오일 또는 동물성 지방과 혼합한다.

[0081] 상기 공급 원료는 유리 지방산 및 지방산 에스테르, 예컨대 지방산 글리세롤의 혼합물의 주요 부분을 포함하는 반면, 유리 지방산 및 지방산 에스테르의 양은 많은 상이한 유형의 유리 지방산 함량 및 지방산 에스테르 공급 원료 및 상기 언급된 혼합물로부터 명백히 상당히 다를 수 있다.

[0082] 실용적인 목적에서, 공급 원료는 2 wt% 이상의 유리 지방산, 예컨대 5 wt% 이상을 포함할 수 있다. 예컨대, 증류 등의 몇몇 분리 방법들은은 유리 지방산의 혼합물이 5 wt% 이상, 예컨대 7 wt% 또는 10 wt% 이상일 때 더 효율적이다. 지방산 함량은 98 wt% 미만, 예컨대 95 wt% 미만, 또는 90 wt% 미만일 수 있다.

[0083] 실용적인 목적에서, 공급 원료는 2 wt% 이상, 예컨대 5 wt% 이상의 지방산 에스테르를 포함할 수 있다. 예컨대, 지방산 에스테르의 함량이 5 wt% 이상, 예컨대 7 wt% 이상 또는 10 wt% 이상인 경우에는 증류와 같은 분리 방법들이 더 효율적이다. 상기 유리 지방산 에스테르 함량은 98 wt% 미만, 예컨대 95 wt% 미만, 또는 90 wt% 미만일 수 있다

[0084] 예컨대, 포화 유리 지방산의 혼합물은 유리 지방산의 혼합물의 2 wt% 내지 95 wt%, 예컨대 5 wt% 내지 95 wt%, 예컨대 5 wt% 내지 90 wt%일 수 있다. 일부 공급 원료에서, 유리 지방산 함량은 50 wt% 초과 또는 70 wt% 초과와 같이 다소 높다.

[0085] 예컨대, 지방산의 모노-글리세리드, 디-글리세리드 및 트리-글리세리드로부터 선택된 지방산 글리세롤의 혼합물은 유리 지방산 5 wt% 내지 98 wt%, 예컨대 5 wt% 내지 95 wt%, 예컨대 5 wt% 내지 90 wt%의 혼합물일 수 있다. 일부 공급 원료에서, 유리 지방산 함량은 50 wt% 초과 또는 70 wt% 초과와 같이 다소 높다.

[0086] 상기 공급 원료는 예컨대 5 wt% 내지 90 wt%의 유리 지방산, 5 wt% 내지 90 wt%의 지방산 글리세롤, 및 0 wt%

내지 20 wt%의 다음 목록으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다: 비글리세롤형 지방산 에스테르, 지방 아미드 및 지방 알코올. 이때, 공급 원료는 50 wt% 초과의 유리 지방산 및 지방산 글리세롤, 예컨대 70 wt% 이상, 예컨대 80 wt% 이상을 포함한다.

[0087] 또한, 상기 공급 원료는 포화 유리 지방산의 혼합물 5 wt% 이상, 및 많아야, 예컨대 95 wt% 이하의, 불포화 유리 지방산, 지방산 에스테르, 지방 아미드, 지방 알코올, 및 지방산의 모노-글리세리드, 디-글리세리드 및 트리-글리세리드 등의 지방산 글리세롤로 이루어진 목록으로부터 선택된 하나 이상의 화합물의 잔여물을 포함할 수 있다. 상기 생물학적 기원의 공급 원료에서 지방산이 포화 지방산인 것이 유리하며, 예컨대 상기 생물학적 기원의 공급 원료는 예컨대 팜유의 일부 분획에서와 같이, 30 wt% 이상의 포화 지방산 혼합물을 포함할 수 있다.

[0088] 예컨대 상기 공급 원료는 10 wt% 이상의 포화 지방산의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 하나 이상의 화합물은 유리 지방산, 지방산 에스테르, 지방산 글리세롤 또는 이들의 혼합물로서 10 wt% 이상의 불포화 지방산을 포함한다. 포화 및 불포화 유리 지방산 둘 모두가 상기 생물학적 기원의 공급 원료에 존재하는 경우, 상기 공급 원료는 존재하는 이중 결합을 포화시키기 위해 완전한 예비 수소화 반응을 거치지 않았다.

[0089] 상기 생물학적 기원의 공급 원료의 10 wt% 이상의 불포화 지방산을 포함하는 하나 이상의 화합물은, 예컨대 팜유의 일부 분획처럼, C_{18} 불포화 지방산을 포함할 수 있다.

[0090] 상기 공급 원료의 지방산 함량이 증가됨으로써 본 방법의 단계 a) 이전의 공정 중에 재생성 기유를 잠재적으로 더 제공할 수 있고, 지방산 에스테르를 포함하는 초기 공급 원료는 적어도 가수 분해 단계에서 전처리되어 공급 원료를 제조할 수 있으며, 이때 유리 지방산 대 지방산 에스테르의 비는 초기의 공급 원료에 비해 증가되었다.

[0091] 지방산이라는 용어는 당업자에게 공지되어 있으며, 탄화수소 사슬 및 말단 카르복실기, 특히 유지 내의 에스테르로서 발생되는 임의의 카르복실산으로 이루어진 카르복실산을 특성화하는 데 사용되어 왔다.

[0092] 상기 지방산은 포화 및 불포화일 수 있다. 케톤화 반응에서 이량체 생성물을 제조하려는 경우에는, 타르 생성물을 야기하는 이중 결합 올리고머화를 방지 또는 감소시킬 수 있기 때문에 지방산이 포화 지방산이거나 불포화된 양이 감소된 것이 유리하다. 상기 포화 유리 지방산 공급물은 90 wt% 이상의 포화 유리 지방산을 포함할 수 있으며, 단일 탄소수만을 갖는 공급물 중의 이러한 포화 유리 지방산은, 즉, 포화 지방산 공급물은 90 wt%의 포화 C_n 유리 지방산을 포함한다. 이때 n은 정수 값 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 중 하나로부터 선택된다. 예컨대, 상기 포화 지방산 공급물은 예컨대 n이 16인 90 wt% 이상의 C_{16} 포화 유리 지방산, 예컨대 n이 18인 90 wt%의 팔미트산, 90 wt% 이상의 C_{18} 포화 유리 지방산, 예컨대 90 wt%의 스테아르산을 포함한다. 바람직하게는 n은 14 내지 22의 정수 값, 예컨대 14, 16, 18, 20, 22이고, 바람직하게는 n은 14 또는 16이다. 예컨대, 팔미트산일 수 있으며, 이때 n은 16이다.

[0093] 전술한 바와 같이, 상기 포화 지방산 공급물은 90 wt% 이상, 예컨대 95 wt% 이상, 예컨대 98 wt% 이상, 예컨대 99 wt% 이상의 포화 유리 지방산을 포함하는 것이 유리하다. PFAD를 포화 유리 지방산(팔미트산) 98.66 wt% 및 99.72 wt% 둘 모두로 분리하는 것을 도시하는 실시 예 1을 참조한다.

[0094] 또한, 상기 포화 지방산은 공급 원료를 유리 지방산 공급물 및 하나 이상의 유리 지방산 고갈 공급물로 분리하기 전이나, 분리 이후 유리 지방산 공급물의 이중 결합 수소화 중 어느 하나의 이중 결합 수소화 반응으로부터 수득할 수 있다. 이를 위해서는 수소를 사용하는 단점이 있는 예비 수소화 단계가 필요할 수 있다. 예컨대, 예비 수소화 단계는 예컨대 "케톤 스트림의 수소첨가 탈산소화"라는 표제 아래에 설명한 바와 같이 알루미나 지지체 상의 NiMo 등의 수소화 촉매를 사용할 수 있지만, 바람직하게는 이중 결합 수소화는 이중 결합 수소화에서 효율적인 경향이 있는 실리카 또는 탄소 지지체 상의 Pd 또는 Pt와 같은 귀금속으로 지지된다. 수소첨가 탈산소화 반응을 회피하기 위해 300℃ 미만, 예컨대 280℃ 미만 또는 260℃ 미만의 온도에서 예비 수소화를 수행할 수 있다. 또한, 상기 예비 수소화는 이중 결합의 충분한 수소화를 확보하기에 충분히 높을 수 있도록 90℃ 초과, 예컨대 110℃ 초과 또는 120℃ 초과일 수 있다. 예컨대, 예비 수소화 온도는 90℃ 내지 300℃ 예컨대 110℃ 내지 280℃ 예컨대 120℃ 내지 260℃ 일 수 있다. 압력은 10 barg 내지 70 barg, 예컨대 20 barg 내지 60 barg, 예컨대 30 barg 내지 50 barg일 수 있다. WHSV는 0.5 h^{-1} 내지 3.0 h^{-1}, 예컨대 1.0 h^{-1} 내지 2.5 h^{-1}, 예컨대 1.0 h^{-1} 내지 2.0 h^{-1}일 수 있다. H_2/오일 비는 100 nl/l 내지 500 nl/l, 예컨대 150 nl/l 내지 450 nl/l, 예컨대 200 nl/l 내지 400 nl/l일 수 있다. 따라서, 예비 수소화는 바람직하게 90℃ 내지 300℃, 10 barg 내지 70 barg, WHSV 0.5 h^{-1} 내지 3.0 h^{-1}, 및 H_2/오일 비 100 nl/l 내지 500 nl/l일 수 있다. 보다 바람직하게는 110℃

내지 280℃, 20 barg 내지 60 barg, WHSV 1.0 h^{-1} 내지 2.5 h^{-1} 및 H_2/오일 비 150 nl/l 내지 450 nl/l; 더욱 바람직하게는 120℃ 내지 260℃, 30 barg 내지 50 barg, WHSV 1.0 h^{-1} 내지 2.0 h^{-1}, 및 H_2/오일 비율 200 nl/l 내지 400 nl/l일 수 있다.

[0095] 상기 포화 지방산은 상기 공급 원료 자체 내에 존재할 수 있으며, 분리를 통해 포화된 유리 지방산의 일부를 더 개선할 수 있다. 예컨대, PFAD는 통상적으로 약 30 wt% 내지 약 40 wt%의 C_{16} 포화 지방산과 함께 약 50 wt%의 C_{18} 포화 및 불포화 지방산, 및 5 wt% 미만의 C_{14} 미만의 지방산을 함유한다. 이는 PFAD 또는 PFAD 함유 혼합물을 유리한 공급 원료로 만든다. 왜냐하면, 다량의 C_{16} 포화 지방산이 잔여 공급 원료로부터 분리될 수 있으므로, 보다 많은 양의 유리 지방산을 갖는, 특히 보다 많은 양의 포화 지방산을 갖는 유리 지방산 공급물을 수득하게 되어, 케톤화 반응에서의 이량체 생성물을 제조하고자 할 때 유리하기 때문이다.

[0096] 공급 원료의 분리

[0097] 본 방법은 상기 공급 원료를 적어도, 상기 공급 원료보다 높은 농도의 유리 지방산을 갖는 포화 유리 지방산 공급물로 분리하는 단계 b)를 포함한다.

[0098] 상기 분리 단계는 예컨대 증류일 수 있지만, 냉각에 의한 결정화, 또는 증류와 결정화의 조합과 같은 기타의 방법을 사용할 수 있다. 증류물은 금속 오염물을 적게 함유한다는 점에서 유리하다.

[0099] 상기 분리는 예컨대 100℃ 내지 300℃ 의 온도, 및 0.5 kPa 내지 5 kPa의 증류 압력에서의 증류일 수 있다. 예컨대, 상기 분리는 150℃ 내지 285℃ 의 온도 및 0.9 kPa 내지 3.5 kPa의 증류압에서 15개 이상의 이상적인 스테이지를 갖는 증류탑에서의 증류를 포함할 수 있다. 이러한 조건은 팔미트산과 C_{18} 유리 지방산 사이의 분리를 제공할 수 있다.

[0100] 상기 포화 유리 지방산 공급물의 포화 유리 지방산은 C_{10}-C_{24} 지방산, 바람직하게는 C_{14}-C_{22}, 예컨대 C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20} 및 C_{22} 지방산 중 하나 이상, 예컨대 C_{16} 포화 유리 지방산일 수 있다.

[0101] 상기 하나 이상의 포화 유리 지방산 제거 공급물은 상기 생물학적 기원의 공급 원료에 비해 불포화 유리 지방산, 및 지방산의 모노-글리세리드, 디-글리세리드 및 트리-글리세리드로부터 선택된 더 높은 농도의 화합물을 갖는다.

[0102] 상기 하나 이상의 유리 지방산 제거 공급물은 유리 지방산 공급물보다 높은 비점을 가질 수 있고/있거나 더 높은 평균 분자량을 가질 수 있다. 예컨대, 더 높은 비점은 유리 지방산 공급물에 비해 더 높은 최종 비점 일 수 있고, 상기 더 높은 평균 분자량은 가중 평균으로 측정할 수 있다. 상기 비점은 예컨대 ASTM D 2887에 따른 SimDist GC 비점 좌표(plot)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0103] 상기 공급 원료는 일반적으로 예컨대 증류에 의해 분리될 수 있는 C_{16} 및 C_{18} 지방산을 모두 함유한다. 상기 유리 지방산 공급물의 대부분은 C_{16} 지방산 일 수 있다.

[0104] 케톤화

[0105] 상기 공급 원료로부터 분리된 상기 불포화 지방산 공급물은 단계 c)에서, 2개의 지방산이 반응하여 케톤 스트림을 생성하는 케톤화 반응 조건에 적용되며, 상기 케톤 스트림은 케톤을 주요 부분으로 포함한다. 특히, 상기 포화 지방산 공급물이 90 wt% 이상의 포화 C_n 유리 지방산을 포함하는 경우, 생성된 케톤 스트림은 2n-1의 탄소수를 갖는 포화 케톤을 주요 부분으로 포함하게 된다. 즉, 상기 포화 지방산 공급물이 90 wt% 이상의 포화 C_n 유리 지방산을 포함하되 n이 16인 경우, 포화 케톤 공급물은 포화 C_{31} 케톤을 주요 부분으로 포함한다.

[0106] 케톤화 반응은 오일 분획으로부터 분리될 수 있는 물 및 이산화탄소 모두를 생성하며, 예컨대 물은 디캔팅에 의해 분리될 수 있고, 이산화탄소 및 다른 가스 성분들은 플래시 드럼에서 분리될 수 있다.

[0107] 케톤화 반응 조건은 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 300℃ 내지 400℃ 범위의 온도; 5 barg 내지 30 barg 범위의 압력; 및 0.25 h^{-1} 내지 3 h^{-1} 범위의 WHSV.

[0108] 예컨대, 케톤화 반응 조건은 300℃ 내지 400℃ 범위의 온도; 5 barg 내지 30 barg 범위의 압력; 0.25 h^{-1} 내지

3 h^{-1} 범위의 WHSV를 포함할 수 있다. 바람직하게는 케톤화 반응 조건은 330℃ 내지 370℃ 범위의 온도; 10 barg 내지 25 barg 범위의 압력; 및 0.5 h^{-1} 내지 2 h^{-1} 범위의 WHSV를 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는 케톤화 반응 조건은 340℃ 내지 360℃ 범위의 온도; 15 barg 내지 20 barg 범위의 압력; 및 1.0 h^{-1} 내지 1.5 h^{-1} 범위의 WHSV를 포함할 수 있다.

[0109] 상기 케톤화 반응은 일반적으로 케톤화 촉매의 존재하에 수행되며, 상기 케톤화 촉매는 금속 산화물 촉매를 포함한다. 예컨대, 상기 케톤화 촉매는 Ti, Mn, Mg, Ca 및 Zr 함유 금속 산화물 촉매 중 하나 이상으로 이루어진 목록으로부터 선택된 금속 산화물 촉매일 수 있다. 예컨대 상기 케톤화 촉매는 TiO_2일 수 있으며, 예컨대 평균 기공 직경이 80 Å 내지 160 Å, 및 BET 면적이 40 m^2/g 내지 140 m^2/g, 및 다공성이 0.1 cm^3/g 내지 0.3 cm^3/g인 아나타제 형태의 TiO_2일 수 있다.

[0110] 케톤화 반응은 가스에 의해 가압될 수 있다. 예컨대, 상기 케톤화는 0.1 내지 1.5 가스/공급물 비(w/w) 범위의 가스의 존재 하에 있을 수 있으며, 상기 가스는 CO_2, H_2, N_2, CH_4, H_2O로부터 선택된 하나 이상이다. 가압에 사용되는 가스는 케톤화 반응의 부산물로서 생성되고 가압 가스로서 재순환될 수 있으므로 CO_2인 것이 유리할 수 있다.

[0111] 상기 케톤화 반응 조건은 액상 케톤화를 확보하기 위해 또는 적어도 케톤화 단계로의 공급물 유입이 액체 형태가 되도록 선택될 수 있다. 촉매, 압력 및 온도의 조합을 적절히 선택하여 액상 케톤화를 확보함으로써, 반응으로 인해 기체상 케톤화에 비해 바람직하지 않은 부산물이 덜 발생한다.

[0112] 상기 케톤 스트림은 포화 유리 지방산 공급물의 이량체를 포함한다. 예컨대, 상기 포화 유리 지방산 공급물이 배타적으로 팔미트산(C16:0 지방산)이라면 케톤 스트림은 C_{31} 케톤을 생성할 것이다. 상기 유리 지방산 공급물이 C_{16} 및 C_{18} 지방산의 혼합물이라면, 상기 케톤 스트림은 C_{31}, C_{33} 및 C_{35} 케톤의 혼합물을 생성할 것이다. 기체상 케톤화는 지방산의 높은 비점으로 인해 지방산을 고체/액체 형태에서 기체상으로 이전하기 위해 일반적으로 높은 가스 재순환이 필요하다. 이는 기체상 케톤화를 위한 반응기 시스템이 더 크고 복잡해야 한다는 것을 의미하며, 투자 비용을 상당히 증가시키게 된다.

[0113] 상술한 바와 같이, 유리 지방산 스트림은 포화 유리 지방산 공급물일 수 있다. 이는 원치 않는 올리고머화 생성물의 양을 감소시킨다. 유리 지방산 공급물이 불포화 유리 지방산을 함유하는 경우, 이들 유리 지방산은 수소화에 의해 포화될 수 있다. 이러한 예비 수소화 단계는 일반적으로 50℃ 내지 400℃ 의 온도, 및 0.1 MPa 내지 20 MPa의 범위의 수소 압력, 바람직하게는 150℃ 내지 300℃ 의 온도, 및 1 MPa 내지 10 MPa 범위의 수소 압력으로 수소화 촉매의 존재 하의 온화한 조건으로 수행된다. 예비 수소화 촉매는 원소 주기율표의 VIII족 및/또는 VIA족 금속을 함유한다. 예비 수소화 촉매는 바람직하게는 지지된 Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, Cu, CuCr, NiMo 또는 CoMo 촉매이며, 상기 지지체는 활성탄, 알루미나 및/또는 실리카이다.

[0114] 그러나, 유리 지방산의 수소화가 수행되지 않는 것이 바람직하다. 특히, PFAD에서 팔미트산(포화 유리 지방산)은 증류에 의해 분리될 수 있으며, 따라서 수소화 없이도 팔미트산의 포화 유리 지방산 공급물을 생성할 수 있다.

[0115] 따라서, 본 발명의 바람직한 변형예에서, 수소화 또는 가수 분해에 의한 전처리는 단계 a) 내지 c)에서 또는 그 사이에서 수행되지 않는다.

[0116] 전체 스트림의 케톤화에 비해 바람직하지 않은 올리고머화 반응이 존재하므로, 유리 지방산 공급물의 케톤화 반응은 유리 지방산이 케톤으로 거의 완전하게 (90 % 초과, 95 % 초과, 99 % 초과 또는 심지어 99.5 % 초과) 전환되는 조건 하에서 수행될 수 있다. 유리 지방산 및 유리산 글리세롤 모두를 함유하는 케톤 공급물의 완전한 탈산소화를 확보하기 위해서 예컨대 유리 지방산 제거 공급물과 비교하여 덜 가혹한 수소첨가 탈산소화 조건을 필요로 한다는 점에서 이후 분명한 이점을 제공한다. 덜 가혹한 조건, 예컨대 수소첨가 탈산소화 단계에서 반응 온도가 낮으면 더 적은 에너지가 사용되어 점결(coking) 등의 바람직하지 않은 부작용이 감소되고, 촉매 수명이 길어진다.

[0117] <u>케톤 스트림의 수소첨가 탈산소화</u>

[0118] 케톤화 반응으로부터 수득한 케톤 스트림은 물을 오일에서 따라 내고(디켄팅), 예컨대 플래시 드럼에서 기체 생성물을 액체 생성물로부터 분리함으로써 단리될 수 있다. 이후 상기 케톤 스트림은 단계 d)에서 수소첨가 탈산

소화 반응 조건 및 수소 이성질화 반응 조건 모두에 적용된다.

[0119] 상기 수소첨가 탈산소화 및 수소 이성질화 반응 조건은 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있다. 생성물은 재생성 기유를 포함하는 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림이다.

[0120] 상기 수소첨가 탈산소화 반응은 지지체, 예컨대 알루미나 지지체 상에 CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo와 같은 수소첨가 탈산소화 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 상기 수소첨가 탈산소화 촉매는 해당 분야의 통상적인 수소첨가 탈산소화 촉매일 수 있으며, 예컨대 지지체 상의 수소화 금속을 포함할 수 있으며, 예컨대 Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 촉매 등이다. 상기 수소첨가 탈산소화 단계는 수소첨가 탈산소화 조건 하에서 수행되어 기유 생성물을 제공한다. 상기 수소첨가 탈산소화 단계는 예컨대 250℃ 내지 400℃ 의 온도 및 20 barg 내지 80 barg의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 수소 처리 단계는 예컨대 250℃ 내지 400℃ 의 온도, 20 barg 내지 80 barg의 압력, 0.5 h^{-1} 내지 3 h^{-1}의 WHSV, 및 350 nl/l 내지 900 nl/l의 H_2/오일 비율에서 수행될 수 있다.

[0121] 전술한 바와 같이, 상기 수소첨가 탈산소화 반응 조건은 250℃ 내지 400℃ 범위의 온도; 20 barg 내지 80 barg 범위의 압력; 0.5 h^{-1} 내지 3 h^{-1} 범위의 WHSV; 및 350-900 nl H_2/l 공급물의 H_2 유동을 포함한다. 촉매는 알루미나 지지체 상의 NiMo일 수 있다.

[0122] 바람직하게는, 수소첨가 탈산소화 조건은 280℃ 내지 350℃ 범위의 온도; 30 barg 내지 60 barg 범위의 압력; 1.0 h^{-1} 내지 2.5 h^{-1} 범위의 WHSV; 및 350-750 nl H_2/l 공급물의 H_2 유동을 포함할 수 있다. 촉매는 알루미나 지지체 상의 NiMo일 수 있다.

[0123] 더욱 바람직하게는, 상기 수소첨가 탈산소화 조건은 300℃ 내지 330℃ 범위의 온도; 40 barg 내지 50 barg 범위의 압력; 1.0 h^{-1} 내지 2.0 h^{-1} 범위의 WHSV; 및 350-500 nl H_2/l 공급물의 H_2 유동을 포함할 수 있다. 촉매는 알루미나 지지체 상의 NiMo일 수 있다.

[0124] 또한, 상기 방법에서, 케톤 스트림은 탄화수소 스트림으로 희석될 수 있다. 상기 희석은 30 wt% 탄화수소 및 70 wt% 케톤 스트림, 예컨대 30 wt% 내지 85 wt% 탄화수소, 및 15 wt% 내지 70 wt% 케톤 스트림일 수 있다. 희석에 사용되는 탄화수소 스트림은 부분적으로 또는 전체적으로 재순환된 생성물일 수 있다.

[0125] 상기 재순환된 생성물은 재순환되기 전에 분획화를 거칠 수 있으며, 예컨대 380℃ 초과하여 비등하는 재순환된 분획 또는 본 명세서에서 설명한 기유 혼합물의 기타 분획일 수 있다.

[0126] 전술한 바와 같이, 상기 수소첨가 탄산소화 촉매는 예컨대 통상적으로 Al_2O_3와 같은 지지체 상의 몰리브덴 또는 볼프람 촉매일 수 있다. 상기 촉매는 촉진되거나 촉진되지 않을 수 있다. 전형적인 촉진자는 Ni 및/또는 Co이다. 촉진된 수소첨가 탈산소화 촉매는 예컨대 NiMo, CoMo, NiW, CoW, NiCoMo일 수 있다. 볼프람 기반 촉매, 예컨대 NiW, Pd, 또는 Pt 촉매를 사용하는 경우, 이성질화 반응을 촉매함으로써 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화 반응을 동시에 할 수 있다는 추가적인 이점을 갖는다. 따라서, 수소첨가 탈산소화 및 이성질체화 촉매는. 예컨대 NiW와 같은. 동일하거나, 예컨대 알루미나 상의 NiMo과 같은 지지체 상의 촉진된 Mo 촉매와 혼합된 Pt/SAPO와 같은 Pt 촉매일 수 있다.

[0127] 수소처리 탈산소화는 수소처리 탈산소화 영역 내에 수소 기체의 존재하에 수행되며, 이는 고정층 반응기의 촉매층일 수 있다.

[0128] 단계 d)의 상기 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화가 순차적으로 발생할 때, 상기 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화 사이에는 가스가 액체로부터 분리되는 탈거 단계가 있을 수 있다. 이는 고온 및 고압 분리 단계, 예컨대 300℃ 내지 330℃ 의 온도 및 40 barg 내지 50 barg의 압력에서 발생할 수 있다.

[0129] 케톤 스트림의 수소화 이성질화

[0130] 수소첨가 탈산소화 단계의 상기 생성물은 수소 및 이성질화 촉매의 존재 하에 이성질화 단계를 거친다. 상기 수소 처리 단계 및 상기 이성질화 단계는 모두 동일한 반응기에서, 심지어 동일한 반응층에서 수행될 수 있다. 상기 이성질화 촉매는 Pt 함유 상업용 촉매와 같은 귀금속 이작용성 촉매일 수 있다. 즉, 예컨대 Pt SAPO 또는 Pt-ZSM-촉매, 또는 예컨대 NiW 등의 비귀금속 촉매일 수 있다. 상기 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화 단계는 상기 수소 처리 및 이성질화 단계 모두에서 예컨대 NiW 촉매를 사용하여 동일한 촉매층에서 수행될 수 있

다. 상기 NiW 촉매는 추가적으로 디젤 및 나프타 생성물에 대해 더 많은 수소화 분해를 야기할 수 있으며, 이러한 생성물이 또한 재생성 기유 생성물과 함께 요청되는 경우에는 유리한 촉매일 수 있다. 상기 이성질화 단계는 예컨대 250℃ 내지 400℃ 의 온도 및 10 barg 내지 60 barg의 압력에서 수행될 수 있다. 본 명세서의 다른 곳에서 설명된 바와 같이, 재생성 기유 생성물의 크랙 양을 회피하거나 감소시키기 위해 이성질화 반응의 가혹도를 감소시키는 것이 바람직하다. 상기 이성질화 단계는 예컨대 250℃ 내지 400℃ 의 온도, 10 barg 내지 60 barg의 압력, 0.5 h^{-1} 내지 3 h^{-1}의 WHSV, 및 100 nl/l 내지 800 nl/l의 H_2/오일 비율에서 수행될 수 있다.

[0131] 상기 수소첨가 탈산소화 및 수소 이성질체화 반응은 순차적으로 수행될 수 있다. 상기 순서는 통상적으로 수소첨가 탈산소화에 이어 수소화 이성질화 순서이지만, 상기 순서는 반대일 수 있다. 이성질화 반응 조건은 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 250℃ 내지 400℃ 범위의 온도; 10 barg 내지 60 barg 범위의 압력; 0.5 h^{-1} 내지 3 h^{-1} 범위의 WHSV; 및 100-800 nl H_2/l 공급물의 H_2 유동.

[0132] 바람직하게는 이성질화 반응 조건은 280℃ 내지 370℃ 범위의 온도; 20 barg 내지 50 barg 범위의 압력; 0.5 h^{-1} 내지 2.0 h^{-1} 범위의 WHSV; 및 200-650 nl H_2/l 공급물의 H_2 유동을 포함한다.

[0133] 더욱 바람직하게는 이성질화 반응 조건은 300℃ 내지 350℃ 범위의 온도; 25 barg 내지 45 barg 범위의 압력; 0.5 h^{-1} 내지 1.0 h^{-1} 범위의 WHSV; 및 300-500 nl H_2/l 공급물의 H_2 유동을 포함한다.

[0134] 상기 수소 이성질화 반응은, 예컨대 VIII족 금속, 바람직하게는 Pt, 및 분자체를 포함하는 촉매와 같은 이성질화 촉매의 존재 하에 선택적으로 지지체 상에 존재할 수 있다. 상기 지지체는 예컨대 실리카, 알루미나, 점토, 산화 티타늄, 산화 붕소, 지르코니아로부터 선택될 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있고, 바람직하게는 실리카 및/또는 알루미나이다. 상기 분자체는 예컨대 ZSM과 같은 제올라이트이거나 SAPO-11, MeAPO, MeAPSO 등의 SAPO와 같은 알루미노포스페이트 분자체일 수 있으며, 여기서 Me는 예컨대 Fe, Mg, Mn, Co 또는 Zn 또는 실리카-알루미나, Y 제올라이트, SAPO-11, SAPO-41, ZSM-22, 페리어라이트, ZSM-23, ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7 등의 다른 원소(El) 분자체 ElAPO 또는 ElAPSO이다. 적합한 분자체 및 수소 이성질화를 적용하기에 적합한 분자체 특성은 당업자에게 공지되어 있고 문헌(예컨대, Handbook of heterogeneous catalysis from VCH Verlagsgesellschaft mbH with editiors Ertl, Kn$\ddot{O}$inger and Weitkamp, volume 4, pages 2036-2037에 기재되어 있으며 본 명세서에 참고로서 포함된다.

[0135] 상기 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림 또는 상기 증류된 재생성 기유는 0℃ 미만, 예컨대 -15℃ 미만의 유동점을 가질 수 있다.

[0136] 기유 정제

[0137] 본 방법의 단계 d)와 e) 사이에는, 가스가 액체로부터 분리되는 탈거 단계가 존재할 수 있다. 이는 320℃ 내지 350℃ 의 온도 및 3 barg 내지 6 barg의 압력에서 수행될 수 있다.

[0138] 본 방법의 단계 d)와 e) 사이, 바람직하게는 탈거 단계 후에(존재하는 경우), 선택적인 수소화 마감(hydrofinish) 단계가 있을 수 있다. 이때, 예컨대, 전술한 바와 같은 "케톤 스트림의 수소첨가 탈산소화" 표제에서의 알루미나 지지체 상의 NiMo와 같은 수소화 촉매의 존재 하에 수소화 단계를 추가적으로 수행함으로써 생성물이 안정화된다. 그러나, 예컨대, 알루미나 및/또는 실리카 지지체 상에 원소 주기율표 VIII족 금속을 함유하는 다른 수소화 마감 촉매가 사용될 수도 있다. 상기 수소화 마감 촉매는 바람직하게는 지지된 Pd, Pt 또는 Ni 촉매이며, 이러한 지지체는 알루미나 및/또는 실리카이다.

[0139] 상기 수소화 마감 단계는 반응 조건과 관련하여 예비 수소화 단계와 유사하다. 그러나, 상기 수소화 마감 단계에서, 통상적으로는 더 높은 압력 및 다소 더 높은 온도가 적용된다. 이는 잠재적 예비 수소화 단계와 비교하면 이 스테이지에서 공급물이 완전히 탈산소화되기 때문이다. 상기 수소화 마감 단계는 생성물을 안정화시키기 위해 존재하며, 특히 수소화 이성질화 등 이전 단계 동안 존재하거나 형성된 이중 결합 또는 방향족 화합물의 수소화를 포함한다. 상기 수소화 마감 단계는 300℃ 미만, 예컨대 280℃ 미만 또는 260℃ 미만의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 수소화 마감 단계는 180℃ 초과, 예컨대 190℃ 초과 또는 200℃ 초과일 수 있다. 예컨대, 예비 수소화 온도는 180℃ 내지 300℃ 예컨대 190℃ 내지 280℃ 예컨대 200℃ 내지 250℃ 일 수 있다. 압력은 100 barg 내지 200 barg, 예컨대 120 barg 내지 180 barg, 예컨대 140 barg 내지 160 barg일 수 있다. WHSV는

0.5 h^{-1} 내지 3.0 h^{-1}, 예컨대 0.75 h^{-1} 내지 2.5 h^{-1}, 예컨대 1.0 h^{-1} 내지 2.0 h^{-1}일 수 있다. H_2/오일 비는 100 nl/l 내지 500 nl/l, 예컨대 150 nl/l 내지 450 nl/l, 예컨대 200 nl/l 내지 400 nl/l일 수 있다. 따라서, 예비 수소화는 바람직하게 90℃ 내지 300℃, 10 barg 내지 70 barg, WHSV 0.5 h^{-1} 내지 3.0 h^{-1}, 및 H_2/오일 비 100 nl/l 내지 500 nl/l일 수 있다. 보다 바람직하게는 110℃ 내지 280℃, 20 barg 내지 60 barg, WHSV 1.0 h^{-1} 내지 2.5 h^{-1} 및 H_2/오일 비 150 nl/l 내지 450 nl/l; 더욱 바람직하게는 120℃ 내지 260℃, 30 barg 내지 50 barg, WHSV 1.0 h^{-1} 내지 2.0 h^{-1}, 및 H_2/오일 비율 200 nl/l 내지 400 nl/l일 수 있다.

[0140] 단계 d)에서 수득한 상기 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림은 상기 재생성 기유를 포함한다. 선택적으로 단계 e)에서 증류시켜 증류된 재생성 기유를 수득할 수 있다.

[0141] 예컨대 상기 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림을 증류하여, 380℃ 초과, 예컨대 450℃ 초과, 예컨대 460℃ 초과, 예컨대 470℃ 이상, 예컨대 480℃ 이상, 또는 예컨대 500℃ 이상의 비점을 갖는 분획 상의 재생성 기유를 수득할 수 있다. 예컨대, 상기 증류는 재생성 기유의 하나 이상의 분획을 생성할 수 있으며, 예컨대 380℃ 초과, 예컨대 380℃ 내지 450℃ 의 분획, 및 450℃ 초과의 분획이다.

[0142] 증류 중에는 나프타 분획 및/또는 디젤 분획과 같은 기타 분획도 단리될 수 있다. 이들 분획은 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화 반응 중의 가라짐 및 매우 적은 양인 케톤화 단계로부터의 비전환 유리 지방산의 결과로 생성된 것이다.

[0143] 상기 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림 또는 상기 증류된 재생성 기유는 100 ppm 미만의 산소 함량, 100℃에서 3 cSt 내지 15 cSt의 점도, 120 초과 예컨대 120 내지 170의 점도 지수를 가질 수 있다.

[0144] 유리 지방산 제거 공급물의 수소첨가 탈산소화 및 이성질화

[0145] 단계 f)에서 상기 하나 이상의 유리 지방산 제거 공급물을 수소화 탈산소화 반응 조건 및 수소화 이성질화 반응 조건 모두에 동시에 또는 순차적으로 적용하여, 상기 디젤 연료를 포함하는 탈산소화되고 이성질화된 디젤 스트림을 생성할 수 있다. 선택적으로 단계 f)로부터 수득한 상기 스트림을 증류시켜 증류된 디젤 연료를 수득한다.

[0146] 이는 "케톤 스트림의 수소첨가 탈산소화 및 이성질화"라는 표제 하에 설명한 것과 동일한 방식으로 수행될 수 있다. 하나 이상의 유리 지방산 제거 공급물은 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성 질화 이전에 탄화수소 스트림으로 희석될 수도 있다. 상기 희석은 30 wt% 탄화수소 및 70 wt% 스트림, 예컨대 30 wt% 내지 85 wt% 탄화수소(희석제) 및 15 wt% 내지 70 wt% 유리 지방산 제거 공급물(신선한 공급 물)일 수 있다. 또한, 상기 희석은 예컨대 3:1 및 최대 20:1, 예컨대 4:1 및 최대 20:1, 예컨대 5:1 및 최대 20:1일 수 있다(탄화수소:신선한 공급물). 희석에 사용된 탄화수소 스트림은 부분적으로 또는 전체적으로 재활용 생성물일 수 있다.

[0147] 상기 재순환 생성물은 재순환되기 전에 분획화를 거칠 수 있으며, 예컨대 약 180℃ 내지 350℃ 예컨대 210℃ 내지 380℃ 의 디젤 범위에서 비등하는 재순환된 분획일 수 있다.

[0148] 재생성 기유, 디젤 및 나프타

[0149] 본 발명에 따른 방법으로 재생성 기유 및 재생성 디젤을 제조한다. 또한, 제조 과정에서, 상기 재생성 기유는 전술한 바와 같이 소량의 재생성 디젤 및 나프타를 포함하게 된다. 상기 탈산소화되고 이성질화된 디젤 스트림은 재생성 디젤 연료에 추가하여 소량의 재생성 나프타를 포함하되 재생성 기유 분획으로부터 재생성 나프타와 분리 및 풀링될 수 있고, 탈산소화되고 이성질화된 디젤 스트림의 증류로부터 수득한 재생성 디젤은 재생성 기유 분획으로부터 재생성 디젤과 풀링될 수 있다.

[0150] 따라서, 상기 방법은 추가적으로 나프타 연료를 제조하기 위한 것일 수 있으며, 나프타 연료는 단계 d)의 상기 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림의 증류 및 단계 f)의 상기 탈산소화되고 이성질화된 디젤 스트림의 증류로부터 수득한다.

[0151] 예컨대, 생물학적 기원의 공급 원료로부터 수득한 재생성 나프타, 디젤 및 기유의 조합량은 5 wt% 내지 95 wt%의 재생성 기유, 5 wt% 내지 95 wt%의 디젤 및 0 wt% 내지 30 wt%의 나프타일 수 있고; 예컨대, 5 wt% 내지 95 wt%의 재생성 기유, 5 wt% 내지 95 wt%의 디젤 및 5 wt% 내지 30 wt%의 나프타일 수 있다.

[0152] 재생성 기유 생산의 예

[0153] 상기 포화 유리 지방산 공급물이 팔미트산으로 필수적으로 구성되는 경우, 고가치의 기유 조성물을 수득할 수 있다.

[0154] 예컨대, 도 6 및 실시예 6의 표 2에 도시된 바와 같이, 상기 C_{31} 기유는 폴리-알파-올레핀(PAO) 또는 피셔-트롭쉬 유래 기유들(GTLs)과 같은 다른 저점도 기유의 특성에 유사할뿐만 아니라 더 우수한 특성을 갖는다.

[0155] 상기 C_{31} 기유는 파라핀계 기유이며, 60 wt% 초과의 C_{31} 알칸을 포함한다. 상기 C_{31} 기유는 본 명세서에 설명된 바와 같이 포화 C_{16} 팔미트산으로부터 제조될 수 있다. C_{31} 함량은 70 wt% 초과, 또한 표 1에서 분명한 것처럼 80 wt% 초과의 C_{31} 알칸, 예컨대 60 wt% 내지 95 wt%의 C_{31} 알칸인 것이 바람직하다.

[0156] 팔미트산이 실시 예 1보다 덜 순수한 경우, C_{31} 기유가 20 wt% 이하의 C_{32} 이상의 알칸을 포함하는 상황이 있을 수 있다. C_{32} 이상은 C_{32} 내지 C_{46}, 예컨대 C_{32} 내지 C_{35}를 포함하며, 이는 C_{18} 지방산 불순물을 갖는 팔미트산의 결과 범위이게 된다. 불순물 수준이 낮은 것이 바람직하며, 어떤 경우에도 C_{31} 기유는 20 wt% 미만의 C_{32} 이상 알칸, 바람직하게는 10 wt% 미만의 C_{32} 이상 알칸을 가져야 한다. 또한, 이는 실시 예 1의 팔미트산으로 수득한 것이며, 생성된 C_{31} 기유는 표 1 및 도 5에서 분명한 것처럼 5 wt% 미만, 및 심지어 1 wt% 미만인 C_{32} 이상의 알칸을 갖는다.

[0157] 본 발명자들은 어떠한 특정 이론에 구속되지 않은 상태에서, 예컨대 16개의 탄소 원자를 갖는 팔미트산의 기체상 케톤 화 반응과는 달리, 액체상 케톤화 반응이 또한 소량의 나프텐을 야기하는 것으로 추측한다. 따라서, 표 1에 도시된 모노-나프텐 양에서 분명한 것처럼, C_{31} 기유는 9 wt% 미만의 사이클로 알칸, 바람직하게는 4.5 wt% 미만의 사이클로 알칸을 가지게 된다. 예컨대 8 wt% 미만의 C_{25-32} 사이클로 알칸(즉, 모노-나프텐, 디-, 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-, 및 그 이상의 나프텐을 포함) 또는 4.5 wt% 미만의 C_{25-32} 사이클로 알칸이 있다.

[0158] 최종적으로, C_{31} 기유가 높은 이소 파라핀계인 것이 중요하며, 이는 기유의 알칸이 70 wt% 이상의 이소-알칸, 예컨대 80 wt% 이상, 심지어 90 wt% 이상, 95 wt% 이상 또는 99 wt% 이상 높은 이소-알칸을 포함해야 하는 것을 의미한다. 단일 메틸-분지형 C_{31} 기유에서부터 보다 상위의 분지형 C_{31} 기유까지의 범위를 갖는 매우 다양한 이소-알칸이 존재한다. 상기 이소-알칸의 분지화 정도는 생성된 이성질화된 C_{31} 기유의 유동점과 관련이 있다. 따라서, 상기 유동점을 특정하는 기능적인 방식으로 본 발명의 C_{31} 기유에 대해 이성질화 정도를 부여할 수도 있다. 특히 수소화 이성질화 반응 중에, 이성질화의 정도는 희망하는 특정 유동점을 수득할 때까지 수행되기도 한다. 따라서, 이성질화 정도는 이소-알칸의 wt% 양으로 또는 C_{31} 기유의 유동점으로, 바람직하게는 이소-알칸의 양과 유동점의 조합으로 부여될 수 있다. 예컨대, C_{31} 기유의 유동점은 ASTM D7346을 사용하여 측정하여 -5℃ 미만, 예컨대 -10℃ 미만 또는 -15℃ 미만일 수 있으며, 또는 실시 예 6에 제공되고 표 2에 도시된 바와 같이 심지어 -19℃ 미만 또는 -25℃ 미만처럼 높을 수 있다. 크랙으로 인해 하이드로 이성질화 반응 동안 C_{31} 기유의 일부 손실이 있기 때문에, 유동점이 -5℃ 내지 -35℃ 사이, 예컨대 -10℃ 내지 -30℃ 가 되도록 C_{31} 기유 수율과 이성질화 정도 사이에 자주 조정이 존재한다.

[0159] C_{31} 재생성 기유를 제조하기 위한 출발물질이 대부분 배타적으로 팔미틴산이고, 전술한 바와 같은 케톤화 반응 유형 및 이성질화의 정도로 인해 C_{31} 기유 조성물은 매우 적은 크랙 생성물을 함유하며, 따라서 통상적으로 노아크 휘발성 값이 높아지게 된다. 따라서, 상기 C_{31} 기유 조성물은 적은 량의 C_{20-30} 알칸, 예컨대, 표 1 및 도 5에 제공된 결과에서 명백한 것처럼, 1 wt% 내지 15 wt%의 C_{20-30} 알칸, 예컨대 30 wt% 미만, 예컨대 20 wt% 미만, 또는 15 wt% 미만의 C_{20-30} 알칸, 예컨대 10 wt% 미만의 C_{20-30} 알칸, 또는 심지어 7 wt% 미만으로 낮은 C_{20-30} 알칸, 예컨대 1 wt% 내지 10 wt%의 C_{20-30} 알칸을 포함 할 수 있다는 점에서 추가적으로 특징이 존재할 수 있다.

[0160] PFAD, 액체상 케톤화 반응, 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화로부터 팔미트산을 수득하는 것을 포함하는 실시 예 1 내지 3에 설명된 바와 같은 C_{31} 기유를 제조하는 특정 방법은, 특정 방법 및 사용된 공급물의 식별에 사용될 수 있는 2개 이상의 "지문" 식별자를 갖는 C_{31} 기유 조성물을 제공한다. 따라서, 상기 기유 조성물은 wt%의 C_{29} 및/또는 C_{30} 알칸의 양이 wt%로 C_{26} 및 C_{27} 알칸의 조합된 양보다 적다는 점에서 제1 "지문" 식별자를 추가

적인 특징으로 할 수 있으며, 이는 표 1 및 도 5에서 확인할 수 있다.

[0161] 상기 C_{31} 기유 조성물은 C_{29} 및 C_{31} 사이클로 알칸의 조합된 양이 wt%로 C_{25}, C_{26}, C_{27}, C_{28}, C_{30} 사이클로 알칸의 조합된 양보다 많다는 점에서 제2 "지문" 식별자를 추가적인 특징으로 할 수 있으며, 이는 표 1에서 확인할 수 있다.

[0162] 본 명세서에 설명된 바와 같이, 바람직하게는 상기 C_{31} 기유는 재생성 원료이며, 이는 해당 산업의 기유 혼합업자들에 대한 공급의 강력한 공급 안정성을 제공할뿐만 아니라, 예컨대, C_{31} 기유는 불순물이 극소량이라는 점에서 화석 원료의 기유에 비해 뚜렷한 이점을 제공한다

[0163] 특히, 상기 기유 조성물은 주로 불순물의 양이 적은 파라핀계이다. 따라서, 상기 재생성 기유 조성물은 하나 이상의(그러나 바람직하게는 모든) 불순물(존재하는 경우)이 다음에 해당한다는 점에서 추가적인 특징을 갖는다:

[0164] - 1.5 wt% 미만, 바람직하게는 0.5 wt% 미만, 예컨대, 0.3 wt% 미만, 예컨대 0.1 wt% 미만의 방향족 탄화수소;

[0165] - 1.0 wt% 미만, 바람직하게는 0.5 wt% 미만의 디-, 트리-, 테트라- 또는 그 이상의 나프텐;

[0166] - 1 wt% 미만, 바람직하게는 0.5 wt% 미만, 예컨대, 0.3 wt% 미만, 예컨대 0.1 wt% 미만의 산소 함유 화합물;

[0167] - ASTM D 3120을 사용하여 측정된 300 ppm 미만의 황, 예컨대 100 ppm 미만 또는 50 ppm 미만, 예컨대 1 ppm 미만의 황 함량; 및

[0168] - ASTM D 4629를 사용하여 측정된 100 ppm 미만의 질소 또는 10 ppm 미만, 예컨대 1 ppm 미만의 질소 함량.

[0169] 상기 C_{31} 기유 조성물은 추가적으로 다음 특성 중 하나 이상을 갖는 것을 기능적 특징으로 할 수 있다:

[0170] - ASTM D7500을 사용하여 측정된 350℃ 내지 650℃ 의 비점;

[0171] - ASTM D2270을 사용하여 측정된 140 초과의 점도 지수 (VI)

[0172] - ASTM D5800 또는 CECL-40-93-B를 사용하여 측정된 10 wt% 미만의 노아크 휘발성 지수;

[0173] - ASTM D7346을 사용하여 측정된 -10℃ 미만의 유동점;

[0174] - ASTM D5293을 사용하여 측정된 1800 mPas 미만의 콜드 크랭킹 시뮬레이터(CCS-35℃) 점도;

[0175] - ASTM D5293을 사용하여 측정된 1300 mPas 미만의 콜드 크랭킹 시뮬레이터(CCS-30℃) 점도; 및

[0176] - EN ISO 3104를 사용하여 측정된 5mm^2/s 미만의 동점도(KV100).

[0177] 상기 기유 조성물은 ASTM D7500을 사용하여 측정된 380℃ 이상의 비점, 예컨대 ASTM D7500을 사용하여 측정된 420℃ 초과의 비점을 갖는 것을 추가적인 기능적 특징으로 할 수 있다. 상기 기유 조성물은 650℃ 미만, 예컨대 600℃ 미만의 비점을 갖는 것을 추가적인 기능적 특징으로 할 수 있다: 일부 경우에 상기 비점은 ASTM D7500의 5 % 비점으로 정의된다. 예컨대, C_{31} 기유의 비점 범위는 초기 비점(initial boiling point; IBP)과 최종 비점(final boiling point; FBP) 사이 또는 5 % 내지 95 % 증류점 사이의 범위로 측정하여 380℃ 내지 650℃, 400℃ 내지 620℃, 420℃ 내지 600℃ 일 수 있다. C_{31} 기유에 대한 증류 범위는 좁다. 예컨대, 시료의 30 % 이상이 10℃ 의 온도 범위 내에서 (예컨대, ASTM D7500의 50 % 및 90 % 비점의 값은 10℃ 만 차이남) 비등하거나 70℃ 미만, 예컨대 50℃ 미만, 예컨대 40℃ 미만의 온도 범위 내에서 비등하는 ASTM D7500의 10 % 내지 90 % 비점의 수치 범위를 가질 수 있다.

[0178] 상기 C_{31} 기유의 낮은 CCS-30℃ 점도와 조합된 낮은 노아크 휘발성 값의 결합 성능은 C_{31} 기유가 다른 저점도 기유와 스스로를 차별화하는 또 다른 변수에 해당한다. 저점도 기유에는 낮은 노아크 휘발성과 낮은 CCS-30℃ 점도가 바람직하다. 그러나, 그림 5의 도표에 도시된 바와 같이, 노아크 휘발성이 낮으면 일반적으로 CCS-30℃ 점도가 높아지고, 반대로 CCS-30℃ 점도가 낮으면 일반적으로 노아크 휘발성이 높아진다는 점에서, 상기 두 특성 간에는 두 특성 사이에는 일반적으로 상충(trade-off) 관계가 있다. 본 발명의 C_{31} RBO를 다른 전형적인 저점도 기유와 비교하면, 동일한 노아크 휘발성에서 다른 기유는 본 발명의 C_{31} RBO에 비해 훨씬 높은 CCS-30℃ 점도를 가지며, 동일한 CCS-30℃ 점도에서, 본 발명의 C_{31} RBO는 다른 기유에 비해 훨씬 낮은 노아크 휘발성을 가지는 것을 알 수 있다. 도 5로부터, 본 발명의 C_{31} RBO가 다른 저점도 기유에 비해 훨씬 더 좁은 범위의 노아크 휘발

성(5-9 wt%) 및 CCS-30℃ 점도(900-1200 mPas)를 가진다는 점을 알 수 있고, 따라서 더 잘 정의된 생성물인 것으로 간주될 수 있다.

[0179] 따라서, 상기 C_{31} 기유 조성물은 다음 특성 모두를 갖는 것을 추가적인 기능적 특징으로 할 수 있다:

[0180] - ASTM D5800 또는 CECL-40-93-B를 사용하여 측정된 10 wt% 미만, 예컨대 9 wt% 미만의 노아크 휘발성 지수; 및

[0181] ASTM D5293을 사용하여 측정된 1600 mPas 미만, 예컨대 1300 mPas 미만의 콜드 크랭킹 시뮬레이터(CCS-30℃) 점도.

[0182] 상기 C_{31} 기유 조성물은 노아크 휘발성 및 CCS-30℃ 점도뿐만 아니라, 기능적으로 다음과 같은 특징을 가질 수 있다:

[0183] - EN ISO 3104를 사용하여 측정된 $5mm^2/s$ 미만의 동점도(KV100).

[0184] 또한, 상기 기유 조성물은 추가적으로 다음 특성 중 하나 이상을 갖는 것을 기능적 특징으로 할 수 있다:

[0185] - ASTM D5800 또는 CECL-40-93-B를 사용하여 측정된 10 wt% 미만의 노아크 휘발성 지수; 및

[0186] - EN ISO 3104를 사용하여 측정된 $5mm^2/s$ 미만의 동점도(KV100).

[0187] 이하 도면을 참조하여 본 발명을 설명한다.

[0188] 도 1은 "PFAD"로 표시되는 생물학적 기원의 공급 원료로부터 재생성 기유를 제조하는 방법을 설명한다. 도 1에서 생물학적 기원의 공급 원료가 PFAD로 표시되어 있지만, 도 1의 방법은 PFAD로 제한되지 않으며, 본 명세서에 설명한 바와 같은 어떠한 생물학적 기원의 공급 원료일 수도 있다.

[0189] 상기 방법은 본 명세서에 설명된 바와 같이, 특히 상기 "공급 원료"의 표제 하에 생물학적 기원의 공급 원료를 제공하는 단계 a)를 포함한다. 이어서, "PFAD"로 표시되는 상기 생물학적 기원의 공급 원료는 단계 b)에서 "FFA 증류"로 표시되는 증류에 의해 적어도 유리 지방산 공급물로 분리되며, 여기서 공급 원료보다 높은 농도의 유리 지방산을 갖는 증류물을 수득한다. 상기 "공급 원료의 분리" 섹션의 내용을 참조한다. "FFA 증류"로부터 수득한 유리 지방산 공급물은 단계 c)에서 2개의 지방산이 반응하여 케톤 스트림을 생성하는 케톤화 반응 조건("케톤화"로 표시)에 적용되며, 상기 케톤 스트림은 주요 부분으로 케톤을 포함한다. 케톤화 단계에 대한 추가적인 세부 사항은 상기 "케톤화" 섹션의 내용을 참조한다.

[0190] 이어서, 수소가 또한 공급되는 "HDO"로 표시되는 수소첨가 탈산소화 반응 조건이 단계 d)에서 상기 케톤 스트림에 적용된다. 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화 단계가 동시가 아닌 순차적으로 발생할 때, 탈산소화된 기유 스트림은 "중간 탈거제"로 표시된 탈거 단계에서 물 및 가스가 탈거될 수 있다. HDO 단계는 "케톤 스트림의 수소첨가 탈산소화" 표제 하에 전술한 바와 같을 수 있고, 상기 탈거 단계는 "기유 정제" 표제 하에 전술한 바와 같을 수 있다. "이성질화"로 표시되는 수소화 이성 질화 반응 조건을 상기 탈산소화된 기유에 적용할 수 있는데, 이 경우 수소도 공급되며, 재생성 기유를 포함하는 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림을 생성한다. 상기 수소화 이성질화 조건은 "케톤 스트림의 수소화 이성질화" 표제 하에 전술한 바와 같을 수 있다. 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화 단계가 예컨대 "케톤 스트림의 수소화 이성질화" 표제 하에 설명한 바와 같이 동시에 발생하는 경우, "HDO"및 "이성질화"는 하나의 동일한 반응기이며, "중간 탈거제"는 상기 동시에 발생하는 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화의 이후 공정에 배치된다. 상기 탈산소화되고 이성질화된 기유 스트림은 선택적으로 예컨대 "기유 정제"라는 표제에서 개시된 바와 같이 "생성물 안정화"로 표시되어 안정화될 수있다.

[0191] 또한, 상기 방법은 예컨대 "기유 정제"라는 표제 하에 전술한 바와 같이 "진공 증류"로 표시되어, 통상적으로 진공 상태에서, 증류된 재생성 기유를 얻기 위해 단계 d)의 생성물을 증류시키는 단계 e)를 포함한다. 상기 증류는 집합적으로 "RBO"로 표시되는 재생성 기유의 하나 이상의 분획을 생성할 수 있으며, 예컨대 380℃ 초과, 예컨대 380℃ 내지 450℃ 의 분획 및 450℃ 초과의 분획이다.

[0192] 상기 생성물 안정화로부터의 부산물 및 상기 진공 증류로부터의 RBO 분획 이외의 분획은, 예컨대 "재생성 기유, 디젤 및 나프타"표제 하에 전술한 바와 같이 예컨대 180℃ 미만의 나프타 비등 범위 및 180℃ 내지 350℃ 의 디젤 비등 범위에서 하나 이상의 분획의 생성을 위해, 스트림으로서 "스트림에서 연료 제조"로 표시되는 연료 제조를 지향할 수 있다.

[0193] 도 2는 도 1의 "PFAD", "FFA 증류", "케톤화", "HDO", "중간 탈거제", "이성질화", "생성물 안정화", "진공 증류" 및 "RBO"에 추가하여, 상기 방법과 함께 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있는 3가지 요소를 설명한다.

[0194] 제1 요소는 기유 및 디젤 제조를 위한 공유 지지 단위들("기유 및 디젤 제조를 위한 공유 지지 단위들")이며, 이는 케톤화 반응 및 수소첨가 탈산소화 중에 형성된 물을 탈거 또는 디켄팅에 의해 (예컨대 도 3에서 "산성수 탈거제"로 표시되는 산성수 탈거제의 형태로) 제거하는 것을 포함한다. 상기 공유 지지 단위는 수소첨가 탈산소화 단계("HDO") 또는 디젤 연료 제조("디젤 연료 생산")로부터 수소를 재순환하기 위해 재순환 가스 루프를 가질 가능성을 추가로 제공하며, 선택적으로 예컨대, "케톤화" 표제 하에 개시된 같은 케톤화 반응을 위한 가압 가스로서 케톤화 단계("케톤화")에 공급되기 전의 탈거제 내의 증기를 제거하여 수소 가스를 정화한다.

[0195] 제2 요소는 전술한 "기유 정제"라는 표제하에 설명한 생성물을 안정화하기 위해("생성물 안정화") 존재하는 잠재적 방향족 화합물 또는 이중 결합의 포화를 위한 수소화 마감 단계이다. 또한, 상기 생성물 안정화는 예컨대, 수소화 이성질화 중의 크랙으로 인한 및/또는 케톤화 반응에서 미반응하여 수행된 FFA로부터의 재생성 기유에 존재하는 잠재적인 나프타 비등 범위("나프타 안정화") 및 디젤 비등 범위("디젤 안정화") 화합물을 안정화시킬 것이다. 따라서, 재생성 기유의 진공 증류("진공 증류")는 집합적으로 "RBO"로 표시되는 재생성 기유의 하나 이상의, 예컨대 "재생성 기유, 디젤 및 나프타" 표제 하에 전술한 바와 같이 예컨대 380℃ 이상, 예컨대 380℃ 내지 450℃ 및 450℃ 초과하는 분획뿐만 아니라 예컨대 180℃ 미만의 나프타 비등 범위, 및 180℃ 내지 350℃ 의 디젤 비등 범위에서의 하나 이상의 분획을 생성한다.

[0196] 제3 요소는 분리 단계("FFA 증류")이다. 생물학적 기원의 공급 원료("PFAD")를 유리 지방산 공급물로 분리하여 케톤화를 통해 재생성 기유("RBO")로 처리하고, 예컨대 하부 스트림("하부 스트림")으로 처리하며, 예컨대 디젤 연료로 추가 처리될 수 있다("디젤 연료 생산"). 상기 분리 단계("FFA 증류")는 RBO의 품질뿐만 아니라 양과 관련하여 재생성 기유("RBO")의 보다 다목적의 제조를 가능하게 한다. 품질과 관련하여, FFA 증류는 실시 예 1에 도시된 바와 같이 팔미트산 등으로만 필수적으로 구성된 유리 지방산 공급물을 제조할 수 있다. 이러한 단일한 탄소 지방산은, 케톤화를 통해, 잘 정의된 조성을 갖는 C_{31} 기유로 구성되는 재생성 기유로 가공될 수 있으며, 이는 기유 생산자들이 기유에 요구되는 특정 특성을 미세 조정할 수 있다는 점에서 산업적으로 관련된 생성물이다.

[0197] 양과 관련하여, 상기 분리 단계는 재생성 기유 또는 재생성 디젤에 대한 시장 수요에 따라 규모가 다를 수 있는 RBO 제조를 제공한다. 즉, 기유보다 많은 디젤이 요구되는 경우, 분리 단계는 예컨대 독점적으로 팔미트산을 더 좁게 삭감하여 매우 잘 정의된 조성을 갖는 기유를 제조할 수 있다. 반면, 시장에서 재생성 디젤을 덜 요구하는 경우, 분리 단계는 예컨대 생물학적 기원의 공급 원료를 보다 광범위하게 삭감할 수 있으며, 예컨대 케톤화를 통해 재생성 기유로 처리될 수 있는 C_{16} 및 C_{18} 지방산 모두를 포함할 수 있고, C_{31}, C_{33} 및 C_{35} 기유를 포함하는 RBO 혼합물을 생성한다. 본 명세서에 정의된 바와 같은 생물학적 기원의 공급 원료 중 유리 지방산의 양 (예컨대, "공급 원료"라는 표제의 섹션 참조)은 본 방법의 단계 a) 전에 추가로 증가될 수 있으며, 지방산 에스테르를 포함하는 초기 공급 원료는 적어도 가수 분해 단계에서 전처리되어 공급 원료를 제조할 수 있으며, 이때 유리 지방산 대 지방산 에스테르의 비는 초기의 공급 원료에 비해 증가되었다.

[0198] 도 3은 도 1 및 2에 추가하여, 도 2의 하부 스트림이 이제는, 하나 이상의 유리 지방산 제거 공급물("재생성 디젤 라인")을 "케톤화" 표제 하에 설명한 바와 같이 수소화 촉매의 존재 하에 온화한 조건 하에서 수행되는 선택적 예비 수소화 스테이지("전처리")에 적용하는 단계 f)에서, 디젤 제조를 위한 유리 지방산 제거 공급물("재생성 디젤 라인")이라는 점을 설명한다. 상기 예비 수소화는 잔여 지방산 및 지방산 에스테르에서 이중 결합을 포화 시키도록 의도되며, 이는 후속 단계("HDO")에서 보다 가혹한 수소첨가 탈산소화 조건을 사용할 수 있게 한다.

[0199] 상기 HDO 단계는 "유리 지방산 제거 공급물의 수소첨가 탈산소화 및 이성질화"의 표제 하에 설명한 바와 같을 수 있다. 물은 탈거제에서 분리되어("산성수 탈거제") RBO 라인과 공유될 수 있다. 또한, 수소는 재순환 가스 루프를 통해 재순환될 수 있으며, 이 또한 RBO 라인과 공유될 수 있다. 탈산소화된 디젤 스트림은 이어서 "이성질화"로 표시되는 수소화 이성질화 반응 조건에 적용될 수 있으며, 여기서 수소도 공급되어 디젤 연료를 포함하는 탈산소화되고 이성질화된 디젤 스트림을 생성한다.

[0200] 유리 지방산 제거 공급물의 수소첨가 탈산소화 및 이성질화 섹션에서 설명된 바와 같이, 수소첨가 탈산소화 및 수소화 이성질화는 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있다. 탈산소화되고 및 이성질화된 디젤 스트림은 선택적으로 "디젤 안정화" 및 "나프타 안정화"로 표시될 수 있으며, 예컨대 "기유 정제"라는 표제 하에 전술한 수소화

마감 단계의 형태로 안정화 될 수 있다. 따라서, 탈산소화되고 이성질화된 디젤 스트림의 진공 증류("진공 증류")는 예컨대 "재생성 기유, 디젤 및 나프타" 표제 하에 전술한 바와 같이, "디젤"로 집합적으로 표시되는 예컨대 비등 범위 180℃ 내지 350℃ 의 디젤 연료의 하나 이상의 분획뿐만 아니라, 예컨대 180℃ 미만의 나프타 비등 범위에서의 하나 이상의 분획을 형성할 수 있다

[0201] 본 발명의 실시예를 설명하는 경우에 있어, 가능한 실시예의 조합 및 치환이 모두 명시적으로 설명된 것은 아니다. 그럼에도 불구하고, 특정 수단이 서로 다른 종속 항에 인용되거나 다른 실시예에 서술되어 있다는 사실만으로 이들 수단의 조합이 유리하게 사용될 수 없다는 것을 나타내는 것은 아니다. 본 발명은 설명된 실시예들의 모든 가능한 조합 및 치환을 예정하고 있다.

[0202] 본 발명자들이 본 명세서에서 "포함하는", "포함한다" 등의 용어는 각각의 경우에 "구성되는", "구성된다" 등의 용어로 선택적으로 치환될 수 있도록 의도하였다.

[0203] **실시예들**

[0204] 실시 예 1 - 팔미트산 공급물 및 팔미트산 제거 공급물로의 PFAD 분리

[0205] 팜 지방산 증류물(PFAD)을 약 250℃ 내지 약 275℃ 의 온도 및 0.01 bar 내지 0.05 bar 압력에서의 증류에 의해 팔미트산 공급물 및 팔미트산 제거 공급물로 분리하였다.

[0206] 이로 인해 팔미트산 공급물을 수득했으며, 이는 97.0 wt%의 순수 상태였으며 불순물이 다음과 같이 미미했다: C_{18} 지방산(0.42 wt%), C_{14} 지방산(2.5 wt%).

[0207] 잔여의 팔미트산 제거 공급물은 주요 성분으로 부분적인 글리세리드 및 C_{18} 지방산을 함유하였다.

표 1 - PFAD의 증류

탄소수	PFAD 공급물(wt%)	증류물(wt%)(강화된 공급물)	하부(wt%)(제거된 공급물)
C14:0 FFA	1.1	2.5	0.0
C16:0 FFA	42.4	97	0.4
C18:2 FFA	1.2	0.2	2.0
C18:1 FFA	42.1	0.2	74.4
C18:0 FFA	4.5	0.01	8.0
MG	0	0	0.0
DG	2.6	0	4.6
TG	6.1	0	10.8
FFA: 유리 지방산; MG, DG, TG: 모노-, 디-, 트리-글리데라이드			

[0208]

[0209] 실시 예 2 - 팔미트산 공급물의 케톤화

[0210] 팔미트산 공급물을 250 g의 촉매 물질(TiO_2 BET 50-54 m^2/g; 평균 기공 크기 100 Å 내지 200 Å; 결정도 50 % 내지 100%)이 적재된 촉매층을 포함하는 연속 모드로 작동되는 고정층(파일럿) 반응기에 공급하였다. 케톤화는 약 18 barg의 압력, 약 360℃ 의 온도, 약 1.0 h^{-1}의 WHSV, 및 131 l/h 질소의 추가 가스 유동에서 액상으로 수행되었다. 케톤화 반응 조건에 의해 85 % 지방산 전환율을 보였으며, 이를 통해 케톤 스트림을 수득하였다.

[0211] 실시 예 2a - 팔미트산 공급물의 케톤화

[0212] 팔미트산 공급물을 250 g의 촉매 물질(TiO_2 BET 50-54 m^2/g; 평균 기공 크기 100 Å 내지 200 Å; 결정도 50 % 내지 100%)이 적재된 촉매층을 포함하는 연속 모드로 작동되는 고정층 반응기에 공급하였다. 케톤화는 약 25 bar의 압력, 약 360℃ 의 온도, 약 0.5 h^{-1}의 WHSV, 및 추가 가스 유동 없이 액상으로 수행되었다. 케톤화 반응 조건에 의해 99.9 % 지방산 전환율을 보였으며, 이를 통해 케톤 스트림을 수득하였다.

[0213] 실시 예 2b - 팔미트산 공급물의 케톤화

[0214] 팔미트산 공급물을 20 g의 촉매 물질(TiO_2 BET 50-54 m^2/g; 평균 기공 크기 100 Å 내지 200 Å; 결정도 50 % 내지 100%)이 적재된 촉매층을 포함하는 연속 모드로 작동되는 고정층 반응기에 공급하였다. 상기 케톤화는 약 10 bar의 압력, 약 360℃ 의 온도, 약 1.0 h^{-1}의 WHSV, 및 5 l/h 수소의 추가 가스 유동에서 액상으로 수행되었다. 케톤화 반응 조건에 의해 99.9 % 지방산 전환율을 보였으며, 이를 통해 케톤 스트림을 수득하였다.

[0215] 실시 예 2c - 팔미트산 공급물의 케톤화

[0216] 팔미트산 공급물을 20 g의 촉매 물질(TiO_2 BET 50-54 m^2/g; 평균 기공 크기 100 Å 내지 200 Å; 결정도 50 % 내지 100%)이 적재된 촉매층을 포함하는 연속 모드로 작동되는 고정층 반응기에 공급하였다. 케톤화는 약 10 bar의 압력, 약 360℃ 의 온도, 약 1.0 h^{-1}의 WHSV, 및 5 l/h 이산화탄소의 추가 가스 유동에서 액상으로 수행되었다. 케톤화 반응 조건에 의해 99.4 % 지방산 전환율을 보였으며, 이를 통해 케톤 스트림을 수득하였다.

[0217] 실시예 3 - 케톤 스트림의 수소첨가 탈산소화 및 이성질화

[0218] 생성된 케톤 스트림을 약 310℃ 의 온도, 약 40 bar의 압력, 약 1.5 h^{-1}의 WHSV, 및 900 nl/l의 H_2/공급유 비에서 $NiMo/Al_2O_3$ 촉매에 대해 수소첨가 탈산소화시켜, 수소첨가 탈산소화된 생성물을 생성하였다. HDO 단계에서 산소 제거 효율은 99.9 %였다.

[0219] 상기 생성된 수소첨가 탈산소화된 생성물을 약 350℃ 의 온도, 약 40 bar의 압력, 약 1.0 h^{-1}의 WHSV에서 수소화 이성질화 촉매로서 알루미나 지지체 상의 Pt/SAPO-11에 대해 수소화 이성질화시켜, 수소화 이성질화된 기유 생성물을 생성하였다.

[0220] 상기 수소화 이성질화된 기유 생성물을 나프타 분획(180℃ 미만) 및 디젤 분획(180℃ 내지 350℃)으로 분획화하여, 380℃ 이상의 분획이 재생성 기유 생성물로서 단리되었다.

[0221] 실시예 3a - 케톤 스트림의 수소첨가 탈산소화 및 이성질화

[0222] 상기 생성된 케톤 스트림을 약 310℃ 의 온도, 약 40 barg 내지 50 barg의 압력, 약 1.5 h^{-1}의 WHSV, 및 900 nl/l의 H_2/공급유 비에서 $NiMo/Al_2O_3$ 촉매에 대해 수소첨가 탈산소화시켜, 수소첨가 탈산소화된 생성물을 생성하였다. HDO 단계에서 산소 제거 효율은 99.9 %였다.

[0223] 생성된 수소첨가 탈산소화된 생성물을 약 348℃ 의 온도, 약 40 bar의 압력, 약 1.0 h^{-1}의 WHSV, 및 800 nl/l의 H_2/공급유 비에서에서 알루미나 지지체 상의 수소화 이성질화 촉매로서의 Pt/SAPO-11에 대해 수소첨가 탈산소화시켜, 수소화 이성질화된 기유 생성물을 생성하였다.

[0224] 상기 수소화 이성질화된 기유 생성물을 나프타 분획(180℃ 미만) 및 디젤 분획(180℃ 내지 350℃)으로 분획화하여, 380℃ 이상의 분획이 재생성 기유 생성물(59.9 wt%), 재생성 디젤(22.9 wt%), 비점이 35℃ 내지 180℃ 인 재생성 나프타(1.3 wt%)로서 단리되었으며, 나머지는 생성물 가스(11.9 wt%) 및 비점이 350℃ 내지 380℃ 인 처리유(4.0 wt%)였다.

[0225] 재생성 기유 생성물은 다음과 같은 특성을 가졌다: 40℃ 의 동점도 17.7 mm^2/s; 100℃ 의 동점도 4.2 mm^2/s; 151의 점도 지수(VI); -1.1℃ 의 구름점; -17℃ 의 유동점; 및 0.1 wt% 미만의 방향족 함량. ENISO3104를 사용하여 측정된 동점도; ASTM D 2270을 사용한 점도 지수; ASTM D 5771을 사용한 구름점; ASTM D 5950을 사용한 유동점; 및 ASTM D 7419를 사용한 방향족 화합물.

[0226] 실시예 4 - 잔여 팔미트산 제거 스트림의 수소첨가 탈산소화 및 이성질화

[0227] 잔여 팔미트산 제거 스트림을 약 310℃ 의 온도, 약 50 bar의 압력, 약 1.0 h^{-1} 내지 1.5 h^{-1}의 WHSV, 및 900 nl/l의 H_2/공급유 비에서 $NiMo/Al_2O_3$ 촉매에 대해 수소첨가 탈산소화시켜, 수소첨가 탈산소화된 생성물을 생성하였다. HDO 단계에서 산소 제거 효율은 99.9 %였다.

[0228] 상기 생성된 수소첨가 탈산소화된 생성물을 약 300℃ 내지 350℃ 의 온도, 약 20 bar 내지 40 bar의 압력, 약

0.8 h^{-1} 내지 1.0 h^{-1}의 WHSV에서 수소화 이성질화 촉매로서의 환원된 Pt 분자체/Al_2O_3에 대해 수소화 이성질화시켜, 수소화 이성질화된 기유 생성물을 생성하였다.

[0229] 수소화 이성질화된 디젤 생성물은 나프타 분획(180℃ 미만) 및 디젤 분획(180℃ 내지 350℃)으로 분획된다.

[0230] 실시 예 5 - PFAD로부터 수득한 C_{31} 재생성 기유의 특성

[0231] 실시 예 3의 380℃ 초과 분획은 재생성 기유 생성물로서 단리되었다.

[0232] 상기 재생성 기유 생성물의 조성은 장 이온화 질량 분석(FI-MS)을 사용하여 분석되며, 표 1을 참조한다("FIMS 방법"). 디-, 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-나프텐은 검출되지 않았다. 방향족 화합물은 검출되지 않았다.

[0233] 시료 I에 대해 ASTM D7500을 사용하여 측정된 증류 범위는 IBP (355℃); 5% (395℃); 10% (421℃); 20% (435℃); 30% (440℃); 40% (443℃); 50% (445℃); 60% (448℃); 70% (450℃); 80% (452℃); 90% (454℃); 95% (456℃); FBP (583℃).

[0234] 장 이온화 질량 분석(FI-MS)

[0235] FI-MS 분석 전에, 임의의 방향족 함량을 포화 분획으로부터 분리하고, 양측 분획을 FI-MS를 사용하여 개별적으로 분석하였다.

[0236] FI-MS 방법에서, 포화 탄화수소는 다음과 같이 장 이온화 질량 분석(FI-MS)에 의한 탄소 및 수소 원자수에 기초한 하기 분자량에 따라 분류된다:

[0237] C_nH_{2n+2}는 파라핀으로 분류된다; C_nH_{2n}은 모노-나프텐으로 분류된다; C_nH_{2n-2}는 디-나프텐으로 분류된다; C_nH2_{n-4}는 트리-나프텐으로 분류된다; C_nH2_{n-6}은 테트라-나프텐으로 분류된다; C_nH2_{n-8}은 펜타-나프텐으로 분류된다; C_nH_{2n-10}은 헥사-나프텐으로 분류된다.

[0238] 모든 FI 질량 스펙트럼은 FI 모드에서 작동되는 액체 주입 장 탈착 이온화(liquid injection field desorption ionization(LIFDI, 린덴 크로마스펙 게엠베하(Linden ChroMasSpec GmbH)) 소스가 장착된 써모 피셔 사이언티픽(Thermo Fisher Scientific) 이중 초점 섹터(double focusing sector; DFS) 질량 분석기를 사용하여 중심(centroid) 모드에서 수득하였다. DFS MS는 자기 스캔 모드에서 2 000(±50) 해상도로 작동되었다. 이온 소스 파라미터는 다음과 같다: 가속 전압, + 5 kV; 상대 전극 전압, -5 kV; 기준 유입구 온도, 80℃; 이온 소스 온도, 50℃; 플래시 지속 시간, 150 ms; 및 스캔간 지연, 150 ms. 2가지 유형의 FI 이미터를 사용하였다: 린덴 크로마스펙 게엠베하(Linden ChroMasSpec GmbH) FI 이미터 10 ㎛, 20 mA 유형 50 mA, 및 카보텍(CarboTec) 10 ㎛ Allround 이미터 90 mA. 이미터 가열 전류를 2시간 동안 인가함으로써 시료를 수행하기 전에 새로운 이미터를 사전 조정하였다. DFS MS는 7.5 s/부패의 속도로 m/z 50에서 1000까지 스캔되었다. 실험을 하는 동안 직접 삽입 탐침(direct insertion probe; DIP)을 25℃/분의 온도경사비율로 50℃ 에서 최대 360℃ 까지 가열하였다. 2 μL 부피의 시료 용액을 시료 홀더(도가니. 저점도 기유의 경우 매스콤 게엠베하(Mascom GmbH) 0568770S-0568780S 및 다른 기유 및 모델 화합물 혼합물의 경우 매스콤 게엠베하(Mascom GmbH) 0568760S)에 주입하고, 분석 전에 용매를 실온에서 증발시켰다. 시료 홀더를 DIP에 넣고 진공 교환 잠금 장치를 통해 상기 이온 소스에 유입시켰다. 상기 시료가 이온 소스에 유입된 직후 시료 실행을 시작하였다. MS 데이터의 수집 및 분석에 엑스칼러버(Xcalibur) 2.2 프로그램(캘리포니아주 산호세 소재의 써모 피셔 사이언티픽, 아이엔씨.(Thermo Fisher Scientific, Inc.))이 사용되었다.

[0239] 또한, 본 방법은 진(Jin) 등의 "Comparison of Atmospheric Pressure Chemical Ionization and Field Ionization Mass Spectrometry for the Analysis of Large Saturated Hydrocarbons"(Anal. Chem. 2016, 88(21) 10592-10598)에 기재되어 있다.

표 1

[0240] RBO 생성물 380℃ 초과 절단의 FIMS 결과

탄소수	파라핀(wt%)	모노나프텐(wt%)
20	0.00	0.00
21	0.15	0.00
22	0.32	0.00
23	0.83	0.00

24	1.42	0.06
25	1.67	0.07
26	2.16	0.06
27	2.65	0.18
28	1.15	0.12
29	0.44	1.27
30	0.62	0.00
31	84.78	1.55
32	0.12	0.00
33	0.33	0.00
합계	96.7	3.3

[0241] 실시 예 6 - C_{31} 재생 기유의 특성

[0242] 도 5는 표 1의 C_{31} 재생성 기유에 대한 FI-MS 분석을 도시한다. C_{31} 재생성 기유의 많은 특성들을 측정하여 다른 상업용 기유들과 비교하였다(표 2 참조). 여기서 유동점은 ASTM D5950을 사용하여 측정되었다; 점도는 EN ISO 3104를 사용하여 측정했고; 파라핀 및 나프텐은 FIMS 방법을 사용하여 측정했고; 점도 지수는 ASTM D2270를 사용하여 측정했고; CCS 점도는 ASTM D5293을 사용하여 측정했고; 노아크 번호는 CECL-40-93-B를 사용하여 측정했다.

표 2

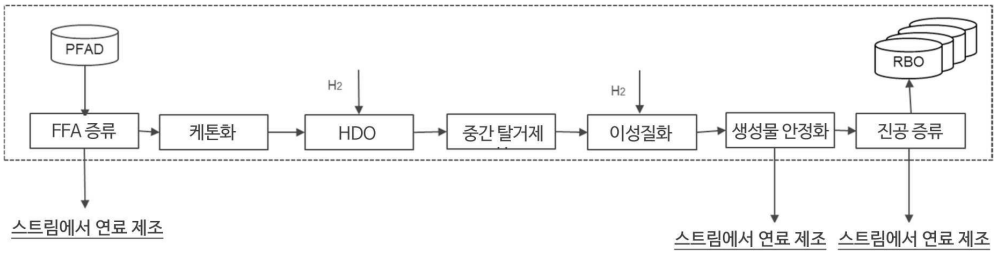
[0243] C_{31} 재생성 기유(RBO) 및 기타 시판되는 기유들의 특성

		C_{31} RBO	NB 3035	NB 3043	NB 3050	지티엘 포(GTL 4)	PAO4	유베이스 포 플러스(Yubase 4+)
API 그룹		III	II	III	III	III+	IV	III+
유동점	℃	-20	-37	-21	-17	-35	-76	-20
점도(100℃)	mm^2/s	4.3	3.5	4.3	5.0	4.1	4	4.2
점도(40℃)	mm^2/s	18.0	14.7	20.3	25.3	18.2	17.8	18.3
점도 지수		155	114	121	130	129	123	133
CCS-30℃ 점도	mPas	920	860	1660	2410	1090	850	1115
CCS-35℃ 점도	mPas	1560	1490	3000	4540	1870	1390	1982
CCS-40℃ 점도	mPas	2910	2720	5920	9300	3330	2350	3450
HTHS	mPas	1.55	1.25	1.52	1.79	1.43	1.45	1.49
노아크	wt%	8.3	23.8	14.1	8.6	12.1	12.6	12.9
파라핀	wt%	96.7		41.7	39.1	69.2	95.4	49.4
모노-나프텐	wt%	3.3		35.8	38.1	27.9	4.6	26.1
디-나프텐	wt%	0.0		18.2	18.0	2.7	0.0	10.9
트리-나프텐	wt%	0.0		4.3	4.6	0.0	0.0	4.8
테트라-나프텐	wt%	0.0		0.0	0.1	0.0	0.0	3.1
펜타-나프텐	wt%	0.0		0.0	0.0	0.2	0.0	2.6
헥사-나프텐	wt%	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	3.1
NB 3035, 3043 및 3050은 네스테 오와이제이(Neste Oyj)의 넥스베이스(NEXBASE)®3035, 3043 및 3050이다; 지티엘 포(GTL4)는 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 유래 오일이다; PAO4 는 네스테 오와이제이(Neste Oyj)의 넥스베이스(NEXBASE)®2004와 같은 통상적으로 이용 가능한 전형적인 PAO이다; 유베이스 포 플러스(Yubase4+)는 에스케이(SK)로부터 구입가능하다.								

도면

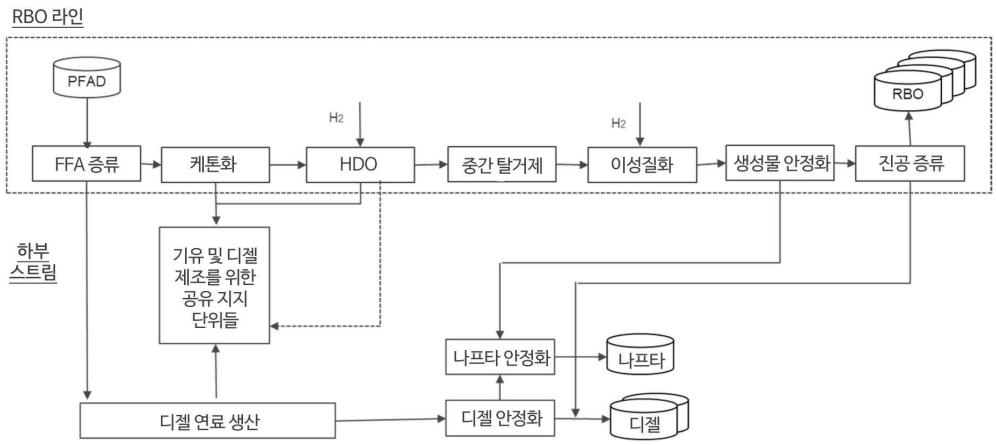
도면1

재생성 기유 제조를 위한 기법



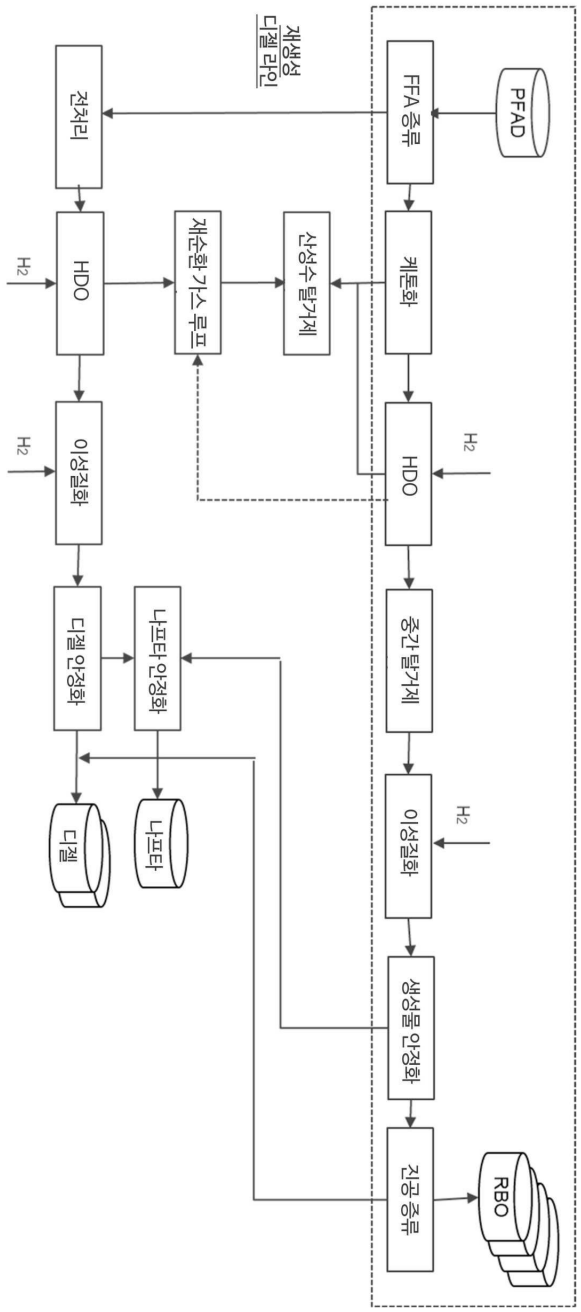
도면2

재생성 기유, 디젤, 나프타 제조를 위한 기법



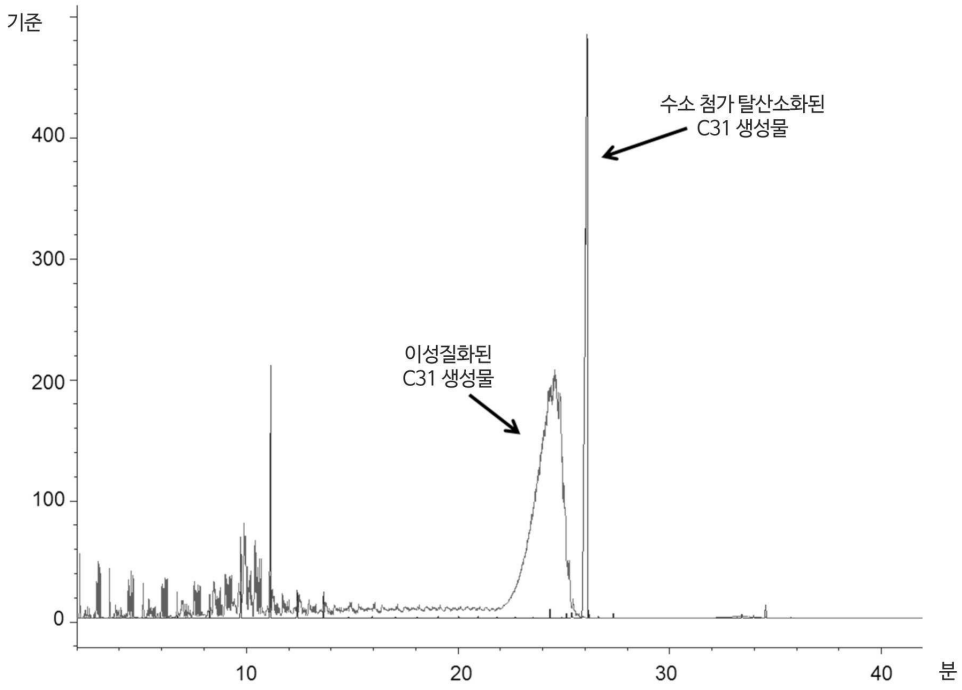
도면3

재생성 기유, 디젤 및 나프타 제조를 위한 기법



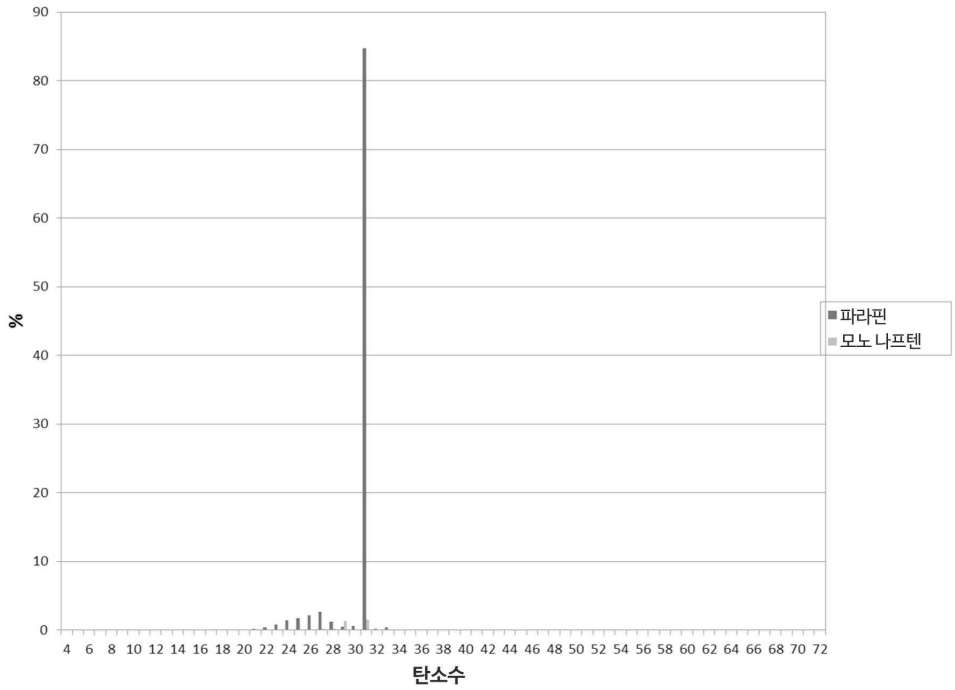
도면4

HDO 및 이성질화 생성물들의 GC 크로마토그램



도면5

C_{31} 기유의 FIMS 분석



도면6

저점도 기유의 노아크-CCS 결합 성능

