



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0107473
(43) 공개일자 2010년10월05일

(51) Int. Cl.

C10G 25/00 (2006.01) C10L 1/02 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01) C11C 3/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7016159

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월18일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년07월20일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/010835

(87) 국제공개번호 WO 2009/080287

국제공개일자 2009년07월02일

(30) 우선권주장

61/008,671 2007년12월21일 미국(US)

(71) 출원인

그라세 게엠베하 운트 캄파니 카게

독일 데-67545 보름스 인 데어 홀레르헵케 1

(72) 발명자

아랄푸르 마소우드

독일 67105 쉬퍼스타트트 프리센스트라췌 6

자피라키스 바슬리오스

독일 76545 보름스 아만두스가췌 2에프

(74) 대리인

김창세, 장성구

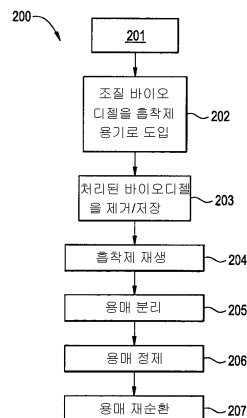
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 바이오연료의 처리

(57) 요약

본 발명은 바이오연료를 처리하기 위한 방법, 흡착제 및 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 바이오연료를 포함하는 유체를 흡착제와 접촉시키는 단계; 및
 - (b) 상기 흡착제를 재생시키는 단계
- 를 포함하고,
- 상기 흡착제가 2종 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하는, 바이오연료의 처리 방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 바이오연료가 에스터, 알콜 또는 이들의 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 3

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 금속 산화물이 실리카, 알루미늄, 알루미늄실리케이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 4

- 제 1 항의 방법에 의해 제조된 생성물.

청구항 5

- 제 1 항의 방법을 사용하는 장치.

청구항 6

- (a) 바이오연료를 포함하는 유체를 제 1 흡착제와 접촉시키는 단계;
 - (b) 상기 유체를 제 2 흡착제와 접촉시키는 단계; 및
 - (c) 상기 제 1 흡착제와 상기 제 2 흡착제 중 하나 이상을 재생시키는 단계
- 를 포함하는, 바이오연료의 처리 방법.

청구항 7

- (a) 바이오연료를 포함하는 유체를 흡착제와 접촉시키는 단계;
 - (b) 상기 바이오연료의 제조에 사용된 극성 용매에 의해 상기 흡착제를 재생시키는 단계
- 를 포함하는, 바이오연료의 처리 방법.

청구항 8

- 제 8 항에 있어서,
- 상기 극성 용매가 알콜을 포함하는 방법.

청구항 9

- (a) 알킬 에스터를 포함하는 유체를 흡착제와 접촉시키는 단계; 및
 - (b) 상기 흡착제를 재생시키는 단계
- 를 포함하는 알킬 에스터의 처리 방법.

청구항 10

2종 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하는 바이오연료 처리용 흡착제.

청구항 11

제 11 항에 있어서,

상기 흡착제가 입자, 압출물, 막, 복합체, 층, 베드(bed) 또는 이들의 조합을 포함하는 흡착제.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 금속 산화물이 실리카, 알루미늄, 알루미늄실리케이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 흡착제.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 흡착제가 고정 베드 형태인 흡착제.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 2종 이상의 상이한 금속 산화물이, 제 2 금속 산화물로 된 제 1 층과 제 2 금속 산화물로 된 제 3 층 사이에 존재하는 층의 형태로 제 1 금속 산화물을 포함하는 흡착제.

청구항 15

제 15 항에 있어서,

상기 제 1 금속 산화물이 알루미늄실리케이트를 포함하고, 상기 제 2 금속 산화물이 실리카를 포함하는 흡착제.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 제 1 층이 제 1 실리카를 포함하고, 상기 제 3 층이 상기 제 1 실리카와 동일한 조성, 형상 또는 물리적 형태를 갖는 제 2 실리카를 포함하는 흡착제.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 제 1 층이 상기 제 3 층의 제 2 실리카와는 상이한 조성, 형상 또는 물리적 형태를 갖는 제 1 실리카를 포함하는 흡착제.

청구항 18

제 11 항의 흡착제를 포함하는 바이오연료 처리용 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 바이오연료 처리 방법 및 바이오연료 처리 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 바이오연료를 효과적이고 효율적으로 정제 및 건조하기 위한 방법이 당 분야에서 요구되고 있다. 또한, 비용 효율적인 방식으로 바이오연료를 처리하는 방법이 당 분야에서 요구되고 있다.

발명의 내용

- [0003] 본 발명은 산업계에서의 특정한 요구 사양에 맞도록 바이오연료를 정제 및 건조에 의해 처리하는 방법의 발견에 관한 것이다.
- [0004] 한 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 바이오연료를 포함하는 유체를 2종 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하는 흡착제와 접촉시키는 것을 포함하는 알킬 에스터의 처리 방법에 관한 것이다.
- [0005] 다른 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 바이오연료를 포함하는 유체를 흡착제와 접촉시키는 단계, 및 흡착제를 재생시키는 단계를 포함하는 바이오연료의 처리 방법에 관한 것이다.
- [0006] 또다른 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 바이오연료를 포함하는 유체를 바이오연료의 제조에 사용된 극성 용매와 접촉시키는 단계를 포함하는 바이오연료의 처리 방법에 관한 것이다.
- [0007] 또다른 추가의 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 지방산 에스터를 포함하는 유체를 제 1 흡착제와 접촉시키는 단계, 유체를 제 2 흡착제와 접촉시키는 단계, 및 제 1 및 제 2 흡착제를 재생시키는 단계를 포함하는 바이오연료의 처리 방법에 관한 것이다.
- [0008] 다른 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 2종 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하는 바이오연료 처리용 흡착제에 관한 것이다.
- [0009] 또다른 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 2종 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하는 흡착제를 포함하는 용기를 포함하는 바이오연료 처리용 장치에 관한 것이다. 바람직한 실시양태에서, 흡착제는 고정 베드(bed) 형태일 수 있다.
- [0010] 또다른 추가의 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 서로 상이한 조성을 갖는 제 1 무기 금속 산화물 흡착제와 제 2 무기 금속 산화물 흡착제의 조합을 포함하는 바이오연료 처리용 흡착제에 관한 것이다. 제 1 금속 산화물 흡착제는 제 2 금속 산화물 흡착제의 층과 인접하는 층의 형태일 수 있거나, 또는 제 2 금속 산화물 흡착제의 층 사이에 존재할 수 있거나, 또는 제 2 금속 산화물 흡착제의 층과 하나 이상의 금속 산화물 흡착제의 층 사이에 존재할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 상기 및 다른 특징 및 이점은 하기에 개시된 실시양태의 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위를 살펴본 후에 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 바이오디젤 연료를 제조하는 예시적인 방법의 흐름도를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명에 따른 바이오디젤 연료의 예시적인 처리 방법의 흐름도를 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 바이오디젤 연료의 처리에 적합한 예시적인 장치의 개략도를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 바이오디젤 연료의 처리에 적합한 예시적인 장치의 개략도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 원리에 대한 이해를 높이기 위해, 본 발명의 구체적인 실시양태에 대한 설명을 기재하고, 특정한 용어를 사용하여 구체적인 실시양태를 설명한다. 그러나, 특정한 용어의 사용에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것으로 이해되어서는 안된다. 개시된 본 발명의 원리의 변형, 추가 개량 및 이러한 추가의 적용은 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에게 통상적으로 이루어질 것으로 예상된다.
- [0014] 본원 및 첨부된 특허 청구범위에서 사용되는 단수형은, 본원에서 명확하게 달리 지시되지 않는 한 복수형을 포함한다. 따라서, 예를 들면 "산화물"이라는 표현은 다수의 이러한 산화물을 포함하고, "산화물"이라는 표현은 하나 이상의 산화물 및 당 분야의 숙련자들에게 공지되어 있는 이들의 등가물을 포함한다.
- [0015] 본원의 실시양태를 설명할 때 사용되는, 예를 들면 조성물 중의 성분의 양, 농도, 체적, 공정 온도, 공정 시간, 회수 또는 수율, 유량 등의 값, 및 이들의 범위를 수식하는 "약"이라는 표현은, 예를 들면 전형적인 측정 및 취급 과정에서, 이러한 과정에서의 우발적인 실수에 의하거나, 방법을 수행하는데 사용되는 성분에서의 차이에 의한 등의, 발생할 수 있는 수치적 양에서의 변동을 의미하며 근사치를 고려한다. 또한, 용어 "약"은 특정한

초기 농도 또는 혼합물을 갖는 배합물의 노화(aging)로 인해 달라지는 양, 및 특정한 초기 농도 또는 혼합물을 갖는 배합물의 혼합 또는 가공으로 인해 달라지는 양을 포함한다. 용어 "약"에 의해 수식되는 경우, 첨부된 특허 범위는 이들 양에 대한 등가물을 포함한다.

[0016] 본원에서 사용되는 용어 "금속 산화물"은 금속 또는 메탈로이드의 산화물로서 정의된다. 금속은 주기율표에서 붕소에서 폴로늄까지를 그은 대각선의 왼쪽에 있는 원소들을 포함한다. 메탈로이드 또는 반-금속은 이 선 상의 원소들을 포함한다. 금속 산화물의 예는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 알루미늄 실리케이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0017] 본원에서 사용되는 "지방성 물질"은 주로 지방산 잔기, 예를 들면 글리세라이드를 비롯한 오일 및 지방 등을 포함하는 유기 분자로 구성된 식물 또는 동물 물질에서 유래된 물질로서 정의된다. 지방 또는 오일은 버터 지방, 코코아 버터, 코코아 버터 대체물, 일립 지방, 코쿰 버터, 우유 지방, 모우라(mowrah) 지방, 펄와라(phulwara) 버터, 살(sal) 지방, 시어(shea) 지방, 보르네오 수지(tallow), 라드, 라놀린, 우지, 양고기 수지, 수지 또는 다른 동물성 지방, 카놀라 오일, 피마자 오일, 코코넛 오일, 고수 오일, 옥수수 오일, 목화씨 오일, 헤이즐넛 오일, 대마씨 오일, 아마씨 오일, 망고 커널(kernel) 오일, 메도우폼(meadowfoam) 오일, 우각유(neat's foot oil), 올리브 오일, 팜 오일, 팜 커널 오일, 팜 올레인, 팜 스테아린, 팜 커널 올레인, 팜 커널 스테아린, 피넛 오일, 유채씨 오일, 미강유, 홍화유, 동백유, 대두유, 해바라기씨 오일, 툴유, 쓰바키(tsubaki) 오일, 식물성 오일, 가소성 또는 고형 지방, 예를 들면 멘헤이든(menhaden) 오일, 캔들피쉬(candlefish) 오일, 대구간 오일, 오렌지 러피 오일(orange roughy oil), 파일 허드(pile herd), 정어리유, 고래유 및 청어유로 전환될 수 있는 해양 오일, 1,3-다이팔미토일-2-모노올레인(POP), 1(3)-팔미토일-3(1)-스테아로일-2-모노올레인(POSt), 1,3-다이스테아로일-2-모노올레인(StOSt), 트라이글리세라이드, 다이글리세라이드, 모노글리세라이드, 베헨산 트라이글리세라이드, 트라이올레인, 트라이팔미틴, 트라이스테아린, 중쇄 지방산의 글리세라이드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0018] 본원에서 사용되는 용어 "글리세라이드"는 화학식 $\text{CH}_2\text{RCHR}'\text{CH}_2\text{R}$ "(여기서, R, R' 및 R"은 알콜(OH) 또는 화학식 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 의 지방산 기(여기서, R''은 치환기가 있거나 없는 포화, 불포화 또는 다중불포화, 직쇄 또는 분지쇄 탄소 채임)이고, 주어진 글리세라이드 상의 R, R', R" 및 지방산 기는 동일하거나 상이할 수 있다. 산 기 R, R' 및 R"은 본원에 개시된 임의의 유리 지방산으로부터 취득될 수 있다. 본 발명의 글리세라이드는 R, R' 및 R"이 모두 지방산 기인 트라이글리세라이드, R, R' 및 R" 중 2개가 지방산 기이고 하나의 알콜 작용기가 존재하는 다이 글리세라이드, R, R' 및 R" 중 하나가 지방산 기이고 2개의 알콜 작용기가 존재하는 모노글리세라이드, 및 R, R' 및 R" 각각이 알콜 기인 글리세롤을 포함한다. 본 발명의 출발 물질로서 유용한 글리세라이드는 천연, 가공, 정련 및 합성 지방 및 오일을 포함한다. 정련된 지방 및 오일의 예는 본원 및 문헌[Stauffer, C, Fats and Oils, Eagan Press, St. Paul, Minn]에 개시되어 있다. 가공된 지방 및 오일의 예는 수소화되고 분획화된 지방 및 오일이다.

[0019] 용어 "지방산 기" 또는 "산 기"는 둘 모두 화학식 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 로 표현되는 화학적 기를 의미한다. 이러한 "지방산 기" 또는 "산 기"는 카보닐 탄소에 단일 결합된 산소 원자에 대한 공유 결합을 통해 글리세라이드의 나머지 부분에 연결된다. 이와는 대조적으로, 용어 "지방산" 또는 "유리 지방산"은 둘 모두 $\text{HOC}(=\text{O})\text{R}''$ 을 의미하고, 글리세라이드에 공유 결합되지 않는다. "지방산 기", "산 기", "유리 지방산" 및 "지방산"에서, R''은 본원에 논의된 바와 같은 치환기가 있거나 없는 포화, 불포화 또는 다중포화된 직쇄 또는 분지된 탄소쇄이다. 당 분야의 숙련자들은 본원에 개시된 "유리 지방산" 또는 "지방산"(즉, $\text{HOC}(=\text{O})\text{R}''$)의 R''이 글리세라이드 또는 본 발명에서 지방 물질로서 사용되는 다른 에스테르에 부착된 "지방산 기" 또는 "산 기"에서의 R''로서 유용하다는 점을 인식할 것이다. 즉, 본 발명의 지방 물질은 지방, 오일 또는 본원에 논의된 유리 지방산 또는 지방산으로부터 형성된 지방산 기를 갖는 다른 에스테르를 포함할 수 있다.

[0020] 본원에서 사용되는 용어 "알킬 에스테르"는 순수한 디젤 연료 또는 디젤 연료 증량제(즉, 바이오디젤)로서 사용될 수 있는 지방 및 오일의 알킬 에스테르 유도체로서 정의된다. 용어 "바이오디젤"은 동물성 또는 식물성 글리세라이드에서 발견되는 지방산 기의 저급 알킬 에스테르를 포함한다. 저급 알킬 에스테르는 메틸 에스테르, 에틸 에스테르, n-프로필 에스테르 및 아이소프로필 에스테르를 포함한다. 바이오디젤의 물질화에서, 초기 지방 물질은 지방 또는 오일을 포함하고, 본원에 개시된 바와 같이 탈취된다. 하나 이상의 저급 알콜(예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올 및 아이소프로판올)을 이 지방 물질에 첨가한 후, 혼합물을 효소와 접촉시킨다. 효소는 알콜이 지방산 기(지방 또는 오일 글리세라이드의 일부임)로 에스테르화되게 한다. 예를 들면, 글리세라이드 상의 R, R' 또는 R"은 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 의 지방산 기이다. 메탄올의 에스테르화에 있어서, 바이오디젤 물질은 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{R}''$ 이다. 또한,

바이오디젤 물질은 지방 및 오일에 첨가된 유리 지방산 또는 다른 에스터를 사용하여 저급 알코올을 에스터화하는 것을 포함한다. 에스터화는 또한 미국 특허 제5,578,090호, 제5,713,965호 및 제6,398,707호(이의 전체 내용은 본원에 참고로 인용됨)에 논의된 바와 같은 바이오디젤의 제조에 관한 공정을 포함한다.

[0021] 본원에서 사용되는 용어 "흡착제"는 유기(예를 들면 천연 및 합성 중합체 등) 및/또는 무기 물질(예를 들면 클레이, 실리카, 알루미늄과 같은 금속 산화물)을 포함하는 천연 또는 합성 흡착제를 비롯한 탈검된 글리세라이드와 접촉하기 위해 사용될 수 있는 임의의 상업적으로 이용가능한 흡수 물질로서 정의된다. 예로는 천연 광물, 가공된/활성화된 광물, 몬모릴로나이트, 아타펄가이트, 벤토나이트, 팔리고르스카이트, 백토(Fuller's earth), 규조토, 스펙타이트, 호마이트, 석영 모래, 석회, 카올린, 볼 클레이, 탈크, 피로필라이트, 펠라이트, 나트륨 실리케이트, 나트륨 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 마그네슘 알루미늄 실리케이트, 실리카 하이드로겔, 실리카 겔, 콜로이드성 실리카, 혼중 실리카, 침전된 실리카, 투석 실리카, 섬유상 물질, 셀룰로즈, 셀룰로즈 에스터, 셀룰로즈 에터, 미세결정성 셀룰로즈; 알루미늄, 제올라이트, 전분, 분자 체(molecular sieve), 규조토, 이온 교환 수지, 크기 배제 크로마토그래피 수지, 킬레이팅 수지, 쌀겨 회분, 역상 실리카, 표백 클레이, 및 모든 유형의 활성화된 탄소 및 이들의 혼합물이 포함된다. 상업적으로 이용가능한 실리카 입자는 더블 유. 알. 그레이스(메릴랜드주 콜롬비아 소재)의 트라이실(TriSyl: 등록상표) 실리카 하이드로겔 입자를 포함하지만, 이로 한정되지는 않는다. 트라이실 실리카 하이드로겔 입자에 대한 설명은 그 전체 내용이 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제5,336,794호, 제5,231,201호, 제4,939,115호, 제4,734,226호 및 제4,629,588호에서 발견될 수 있다. 분자 체 또는 제올라이트는 서로 다른 비와 형태의 실리카 및 알루미늄을 포함할 수 있고, 추가의 금속 양이온을 포함할 수도 있다. 제올라이트는 공유하는 정점의 산소 원자에 의해 서로 연결된 SiO_4 및 AlO_4 사면체를 비롯한 구조 단위의 3차원 망상 구조를 가질 수 있다. 규소와 알루미늄 원자가 사면체의 중심에 위치한다. 알루미늄-실리케이트 구조는 매우 다공성이고 분자 크기의 창을 통해 접근할 수 있는 3차원 공극을 갖고 있다. 수화된 상태에서, 제올라이트는 화학식 $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (여기서, M은 금속 양이온이고, n은 양이온의 원자이고, x 및 y는 각각 실리카와 물의 몰을 나타냄)로 표현될 수 있다. 이러한 제올라이트는 차바자이트(제올라이트 D), 클리노프틸로라이트, 에리노나이트, 포자사이트(제올라이트 X 및 제올라이트 Y), 페리에라이트, 모르데나이트, 제올라이트 A, 제올라이트 P 등을 포함할 수 있고, 이들은 그 전체 내용이 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제4,440,871호; 제4,310,440호; 및 제4,567,027호에 개시되어 있다.

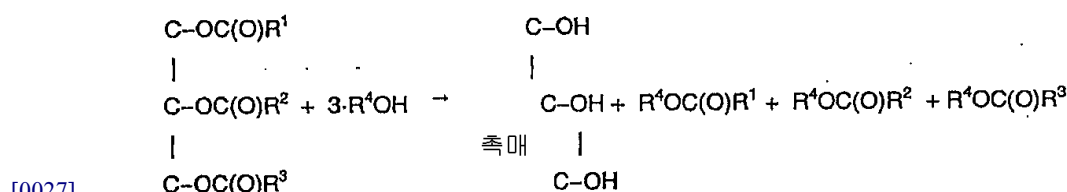
[0022] 본원에서 사용되는 용어 "바이오연료"는 바이오매스로 구성되거나, 또는 이로부터 유래되는 고체, 액체 또는 기체 연료로서 정의된다. 본원에서, 바이오연료는 바람직하게는 바이오매스로부터 유래되는 액체 또는 기체 연료의 형태이다. 예로는 알킬 에스터 및 알콜이 포함된다.

[0023] 본원에서 사용되는 용어 "불순물"은 물, 모노, 다이, 트라이-글리세라이드, 잔류 알콜, 유리 글리세린, 비누, 촉매와 같은 고형물, 인지질, 및 Ca, Mg, Na 및 K와 같은 금속으로서 정의된다.

[0024] 본 발명에 따른 한 예시적인 실시양태에서, 바이오디젤은 바이오연료로서 사용된다. 바이오디젤 전구체 및 바이오디젤 연료는 그 전체 내용이 본원에 참고로 인용되는 동시계류중인 미국 특허 출원 제60/777,303호에 개시되어 있는 방법을 사용하여 생산될 수 있다.

[0025] 다르게는, 알킬 에스터를 포함한 바이오연료는 그 전체 내용이 본원에 참고로 인용되는 동시계류중인 미국 특허 출원 제5,525,126호; 제5,532,392호; 제5,578,090호; 제5,713,965호; 제5,308,365호; 제6,015,440호; 및 제6,447,557호에 개시되어 있는 다양한 기법과 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0026] 바이오디젤 연료 전구체(예를 들면 공급원료 오일)는 바이오디젤 연료를 생산하도록 추가로 가공될 수 있다. 본 실시양태에서, 바이오디젤 연료 전구체는 바이오디젤 연료 전구체를 더 작은 에스터 분자 및 글리세린으로 전환시키는 에스터교환(transesterification) 단계에 가해진다. 전형적인 에스터교환 단계는 하기 도시된 바와 같은 반응을 포함한다:



[0027]
[0028] 상기 식에서,

- [0029] R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 약 3 내지 약 22의 탄소 원자(보다 전형적으로 탄소수 약 12 내지 약 18의 탄소 원자)를 갖는 알킬 기이고,
- [0030] R^4 는 약 1 내지 약 4의 탄소 원자(보다 전형적으로는 약 1 내지 약 2의 탄소 원자)를 갖는 알킬기이다.
- [0031] 상기 에스터교환 반응에 도시된 바와 같이, 3몰의 저급 알킬 에스터(즉, 바이오디젤 연료)가 1몰의 바이오디젤 연료 전구체로부터 생성될 수 있다. 상기 반응에서, 촉매를 사용하여 반응을 개시한다. 전형적으로, 에스터교환 반응에서 사용되는 촉매는 산 및 염기로부터 선택된다. 적합한 촉매는 NaOH, KOH 및 NaOCH₃를 포함하지만, 이로 한정되지는 않는다.
- [0032] 상기 반응은 3몰의 저급 알킬 알코올 1몰의 트라이글리세라이드와 반응시키는 것을 제안한다. 그러나, 반응의 글리세린/알킬 에스터 쪽으로 반응을 몰아가기 위해, 3몰 이상의 저급 알킬 알코올을 사용하는 것이 전형적이고, 1몰의 트라이글리세라이드 당 약 6몰의 저급 알킬 알코올을 사용하는 것이 보다 통상적이다.
- [0033] 에스터교환 반응 후, 종래의 분리 기법을 사용하여 글리세린을 저급 알킬 에스터로부터 분리시킨다.
- [0034] 이어서, (예를 들면 ASTM D 6751 및 DIN EN 14214에 따른) 바이오디젤 연료를 제조하는데 적합한 바이오디젤 연료 전구체를 제조하기 위해, 알킬 에스터를 세정 또는 정제하여 부산물 또는 불순물(예를 들면 비누, 물, 혼적 원소, 유리 글리세린)을 제거한다. 생성된 알킬 에스터는 연소 엔진에서 바이오디젤 연료로서 사용될 수 있다.
- [0035] 바이오디젤 연료를 제조하는 한가지 예시적인 방법(100)이 도 1에 도시되어 있다. 탈검되고 정제된 글리세라이드를 포함하는 바이오디젤 연료 전구체(예를 들면 공급원료 오일)(101)를 반응 용기(도시되지 않음)에 도입한다. 또한, 하나 이상의 저급 알킬(예를 들면 메탄올, 에탄올 또는 이들의 조합)(102) 및 촉매(103)가 반응 용기에 도입된다. 에스터교환 반응(즉, 전구체의 알킬 에스터로의 전환)(104)이 개시되고, 바이오디젤 연료 전구체(101)와 하나 이상의 저급 알킬 알코올(102) 사이의 반응의 진행을 종래의 공정 조절 장치(도시되지 않음)를 사용하여 모니터링한다. 예를 들면 공정 조절 장치가 반응의 하나 이상의 반응물(예를 들면 바이오디젤 전구체(101), 알코올(102) 등) 및/또는 하나 이상의 생성물(예를 들면 알킬 에스터(105))의 농도를 모니터링하는데 사용될 수 있다.
- [0036] 반응이 바람직한 정도로 종결되었는지(예를 들면 바이오디젤 연료 전구체(101)의 하나 이상의 저급 알킬 에스터(105)로의 전환이 종결될 때까지)에 대한 결정은 공정 조절 장치에 의해 행해진다. 반응이 바람직한 정도까지 진행되지 않은 것으로 결정되면, 반응이 진행되도록 허용한다. 반응이 바람직한 정도까지 진행된 것으로 결정되면, 하나 이상의 저급 알킬 에스터(105) 및 글리세린(106) (및 임의의 미반응된 반응물)을 함유하는 반응 혼합물을 분리 유닛(도시되지 않음)으로 도입하고, 여기서, 하나 이상의 저급 알킬 에스터(105)를 글리세린(106) (및 임의의 미반응된 반응물, 예를 들면 알코올)으로부터 분리하여 바이오디젤 연료를 형성한다. 임의의 미반응된 알코올(107)은 분리되어 반응(104)으로 재순환될 수 있다.
- [0037] 일단 바이오연료가 제조되면, 산업계에서의 일정한 요구 사양에 부합하도록 정제 및 건조에 의해 처리될 수 있다. 이러한 사양은 EN 14214 및 ASTM 6751을 포함하고, 이는 연료가 단지 일정 양의 물, 염, 유리 글리세린, 모노-, 다이- 및 트라이-글리세라이드, 비누, 황 및 인 만을 포함할 것을 요구한다. 전형적으로, 이러한 정제 및 건조는 세척 및 분리, 이어서 건조(109)에 의해 수행된다. 그러나, 본 발명에 따른 예시적인 실시양태에서, 세척, 분리 및 건조는 흡착제를 사용한 정제 및 건조(110)로 대체되고, 이는 순수한 바이오디젤 생성물(111)을 제공한다. 이는 종래의 바이오디젤 가공에 요구되는 상당한 제조 비용, 시간 및 장치를 절감시킨다.
- [0038] 한 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 바이오연료를 포함하는 유체를 흡착제와 접촉시킴으로써 바이오연료를 처리하는 방법에 관한 것으로, 여기서, 흡착제는 2종 이상의 상이한 금속 산화물을 포함한다. 바이오연료는 바이오디젤, 에탄올 또는 이들의 혼합물을 비롯한 알킬 에스터 또는 알코올을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 바이오연료는 지방산 기를 갖는 알킬 에스터를 포함하는 바이오디젤이다. 금속 산화물은 본원에 정의된 바와 같은 금속 산화물의 임의의 조합을 포함할 수 있고, 이는 바람직하게는 불순물과 습기를 제거할 수도 있다. 예로는 제올라이트, 실리카, 알루미나 또는 이들의 조합을 포함한다. 금속 산화물은 임의의 형태, 예를 들면 미립자, 과립, 비드, 모노리쓰, 실린더, 압출물 등일 수 있고, 구조, 압출, 혼합, 과립화, 압축 등을 포함하지만 이로 한정되지는 않는 임의의 방법에 의해 형성될 수 있다. 상이한 금속 산화물은 느슨하거나 자유 유동하는 혼합물, 고정 베드, 공-구조, 공-압출 또는 이들의 조합으로 조합될 수 있다. 바이오연료는 임의의 수의 상이한 방식으로, 예를 들면 수직 또는 수평 고정 베드, 반응기/여과, 반응기/팩킹된 베드 시스템, 방사상 베드 또는 다른 종래의 접촉 방법에 의해 흡착제와 접촉할 수 있다.

- [0039] 다른 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 바이오연료를 포함하는 유체를 흡착제와 접촉시키는 단계, 및 흡착제를 재생시키는 단계를 포함하는 바이오연료의 처리 방법에 관한 것이다. 흡착제는 그 전체 내용이 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 출원 제2007/0088182A호에 개시된 것들을 포함하는 다양한 방법에 의해 재생될 수 있다. 재생 공정은 흡착제를 용매(예를 들면 메탄올, 에탄올 등)로 세척하여 흡착제로부터 임의의 불순물을 제거하고, 흡착제로부터 용매를 배수시키고, 불활성 담체 기체(예를 들면 질소, 이산화탄소 등, 또는 이들의 혼합물)를 도입하면서 일정 시간(예를 들면 10 내지 90분) 동안 흡착제를 물과 흡착제 상의 임의의 잔류 바이오연료가 증기화하기에 충분한 온도(예를 들면 70 내지 200℃)까지 가열하는 것을 포함한다. 이어서, 일정 시간(예를 들면 10 내지 90분) 동안 비활성 기체를 연속적으로 유동시키면서 흡착제를 냉각시킨다. 그러면, 흡착제는 본원에 개시된 바와 같은 바이오연료의 처리에 재사용할 준비가 된다. 재생 공정은 임의의 압력 하에서 수행될 수 있지만, 전형적으로는 대기압 하에서 수행된다.
- [0040] 추가의 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 바이오연료를 포함하는 유체를 바이오연료의 제조에 사용된 극성 용매와 접촉시키는 단계를 포함하는 바이오연료의 처리 방법에 관한 것이다. 이 실시양태에서, 바이오연료는 다양한 용매를 사용하여 생산될 수 있다. 예를 들면, 본원에 언급된 바와 같이, 바이오디젤의 생산을 위한 에스터교환 반응에서 알코올을 전형적으로 과량으로 사용한다. 과량의 비반응된 알코올을 바이오디젤 생성물로부터 제거한 후, 증류 등에 의해 임의의 부산물로부터 분리시킨 후, 에스터교환 반응에 사용하기 위해 재순환시키거나, 본원에 언급된 바와 같은 재생 공정에 사용할 수 있다.
- [0041] 또다른 추가의 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 바이오연료를 포함하는 유체를 제 1 흡착제와 접촉시키는 단계, 유체를 제 2 흡착제와 접촉시키는 단계, 및 제 1 및 제 2 흡착제 중 하나 이상을 재생시키는 단계를 포함하는 바이오연료의 처리 방법에 관한 것이다. 추가의 실시양태에서, 바이오연료는 2 이상의 흡착제, 예를 들면 제 3 흡착제와 접촉할 수 있다. 제 1, 제 2 및 제 3 흡착제는 그 구성이 동일할 수도 있지만, 전형적으로는 상이하다. 모든 흡착제는 다양한 인자에 따라 동일한 용기 또는 상이한 용기에 수용될 수 있다. 예를 들면 제 1 흡착제가 보다 빈번한 재생을 요구하는 경우, 이는 제 2 흡착제와는 다른 용기에 수용되는 것이 보다 적합할 것이다. 흡착제는 전형적으로 본원에 개시된 형태 및 조성일 것이다. 바람직하게는 제 1 흡착제는 규산(siliceous) 물질을 포함하고, 제 2 흡착제는 제올라이트 물질을 포함한다. 상이한 흡착제가 층의 형태이면, 제 1 및 제 3 층은 동일하거나 상이한 조성 또는 물리적 구조일 수 있는 규산 물질로 구성된다. 제 1 층은 제올라이트 물질을 바람직하지 않은 불순물로부터 보호하는 물질, 예를 들면 더블유. 알. 그레이스(메릴랜드주 콜롬비아 소재)에서 시판하는 트라이실(등록상표) 실리카 하이드로겔 입자와 같은 실리카 겔로 구성될 수 있다. 제올라이트 물질은 임의의 제올라이트형일 수 있지만, 전형적으로 3A 또는 4A 제올라이트일 수 있다. 제 3 층은 규산 물질, 예를 들면 더블유. 알. 그레이스(메릴랜드주 콜롬비아 소재)에서 시판하는 SG 111과 같은 제로겔로 구성될 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따라 바이오디젤을 처리하는 한가지 예시적인 방법이 도 2에 도시되어 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 예시적인 방법(200)은 블록(201)에서 시작하여 단계(202)로 진행하고, 여기서, 조질 바이오디젤이 약 25℃ 내지 약 150℃의 온도에서 대기압 이상의 압력(예를 들면 30바 이하)에서 흡착제를 통과하도록 하여 정제 및/또는 건조 공정에 가해진다. 흡착제는 본원에 언급된 무기 금속 산화물 물질을 포함하고, 전형적으로 이들 물질의 혼합물을 포함한다. 상기 논의된 바와 같이, 조질 바이오디젤은 일정 양의 물, 염, 유리 글리세린, 모노-, 다이- 및 트라이-글리세라이드, 비누, 황 및 인을 함유하고, 이의 대부분은 흡착제에 의해 제거된다(예를 들면 DIN 14214 및 ASTM 6751-03 기준에 따라 가능한 한 낮게 감소됨). 흡착제는 본원에서 서로 다른 흡착제의 층으로 팩킹된 상의 형태일 수 있다. 예시적인 방법은 단계(202)로부터 단계(203)로 진행하고, 여기서, 처리된 바이오디젤이 저장되거나 분배를 위해 이동된다. 예시적인 방법은 단계(203)로부터 단계(204)로 진행되고, 여기서, 이제 불활성화된 조질 바이오디젤의 처리에 사용된 흡착제가 재생된다. 이 재생 과정은 대략 실온(예를 들면 25℃) 내지 약 40℃ 또는 50℃의 온도에서 약 10분 내지 약 60분의 시간 동안 약 30바 이하의 압력에서 흡착제를 수용하고 있는 용기로 유기 용매를 도입하는 단계를 포함한다. 이어서, 유기 용매를 흡착제로부터 따라낸다. 흡착제를 임의의 물을 증기화시키고 임의의 잔류 유기 용매를 제거하기에 충분한 온도(예를 들면 약 70 내지 약 200℃)로 가열시키고, 비활성 기체(예를 들면 질소, 이산화탄소 등)를 일정 시간(예를 들면 10 내지 90분) 동안 30바 이하의 압력에서 도입한다. 그런 다음, 비활성 기체를 일정 시간(예를 들면 10 내지 90분) 동안 연속적으로 유동시키면서 흡착제를 냉각시킨다. 재생 조건은 흡착제의 조건(불활성화 상태) 및 재생에 요구되는 시간에 따라 다양할 수 있다. 그러면, 흡착제는 본원에 개시된 바와 같은 바이오연료의 처리에서 재사용할 준비가 된다. 재생 과정은 임의의 압력 하에서 수행될 수 있지만, 전형적으로는 대기압 하에서 수행된다. 바이오디젤의 생산에 사용된 에스터교환 반응에서 사용되는 유기 용매가 재생 단계에 사용될 수 있고, 이 경우,

이는 알킬 알콜, 예를 들면 메탄올일 수 있다. 다른 실시양태에서는, 정제 및 건조 공정이 하나 이상의 다른 용기에서 수행되는 것과 동시에 재생 과정이 하나 이상의 용기에서 수행되도록 2 이상의 흡착제 용기를 사용할 수 있다. 예시적인 방법은 단계(204)로부터 단계(205)로 진행하고, 여기서, 흡착제 재생 공정에서 나온 유기 용매 스트림이 임의의 잔류 바이오디젤이 제거되는 분리 공정에 가해진다. 예시적인 방법은 단계 (205)로부터 단계(206)로 진행하고, 여기서, 다른 불순물을 제거하기 위해 유기 용매가 예를 들면 증류 등에 의해 추가로 처리된다. 유기 용매는 단계(207)로 진행하고, 여기서, 유기 용매는 재생 공정(204)으로 재순환되거나, 또는 심지어는 바이오디젤 생산에 사용되는 에스터교환 반응으로 되돌아갈 수 있다.

[0043] 추가의 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 2종 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하는 흡착제를 포함하는 용기를 비롯한, 바이오연료 처리용 장치에 관한 것이다. 바람직한 실시양태에서, 흡착제는 고정 베드 형태일 수 있다.

[0044] 한 예시적인 실시양태에서, 바이오연료, 예를 들면 바이오디젤 연료를 처리하기 위한 장치는 바이오연료를 건조시킬 뿐 아니라 또한 불순물을 제거하는 흡착제와 바이오연료를 접촉하게 하기에 적합한 하나 이상의 흡착제 용기; 흡착제 용기와 인-라인인 유기 용매 스트림(선택적으로 바이오연료 생산 유닛에서 재순환됨)을 가열하기 위한 장치; 흡착제 용기와 인-라인이며 바이오연료를 유기 용매로부터 분리하기에 적합한 분리 장치; 선택적으로 흡착제 용기와 인-라인인 비활성 기체를 가열하기 위한 장치; 및 선택적으로 흡착제 용기와 인-라인이며, 유기 용매로부터 비활성 기체를 분리시키기에 적합한 제 2 분리 장치를 포함한다. 바이오연료 처리 공정을 연속적인 방식으로 수행하기 위해, 장치는 또한 하나의 흡착제 용기에서 바이오연료 처리를 수행하고 다른 흡착제 용기에서는 불활성화된 흡착제를 재생시키기에 적합한 도관/라인을 포함할 수 있다. 또한, 장치는 본 발명의 바이오연료 처리 장치에 있어서 바이오연료 생산 유닛에서 사용된 유기 용매를 하나 이상의 흡착제 용기로 재순환시키는데 적합한 도관/라인을 포함할 수 있다. 도 3에 도시된 바와 같이, 예시적인 장치(300)는 하기 구성 요소를 포함한다: 비처리된 바이오연료 저장 컨테이너(321); 용매 저장 컨테이너(322); 제 1 및 제 2 열 교환기(323 및 324); 비활성 기체 저장 컨테이너(325); 제 3 열 교환기(326); 혼합 용기(331)로 들어가는 비처리된 바이오연료, 용매 및 비활성 기체 각각의 유량을 조절하기 위한 원-웨이 밸브(327, 328 및 329); 혼합 용기(331)를 나가는 처리된 바이오연료, 오프 스펙(off spec) 바이오연료 및 액체 용매, 및 용매 오프 가스가 포획되어 있는 비활성 기체의 유량을 조절하기 위한 원-웨이 밸브(332, 333 및 334); 제 4 열 교환기(335); 용매로부터 비활성 기체를 분리하기 위한 분리 유닛(336); 비활성 기체 퍼즈(337); 비활성 기체 압축기(338)(선택적); 그 장소에서 이용가능한 공급원에 따라(선택적) 폐색된 루프에서의 재생을 위해(비활성 기체 절감) 또는 증기 히터(326)에 대한 대안으로서 연소 히터의 사용; 제 5 열 교환기(340); 오프 스펙 바이오연료 및 용매 저장 유닛(341); 용매로부터 오프 스펙 바이오연료를 분리하기 위한 분리 유닛(342); 용매 저장 유닛(343); 오프 스펙 바이오연료 저장 컨테이너(344); 처리된 바이오연료 저장 컨테이너(345); 및 흡착제가 불활성화된 때를 측정하기 위해 흡착제 용기(331)를 나가는 바이오연료를 모니터링하여, 용기(331)로 들어가고 나가는 비처리된 바이오연료의 유량이 조절되도록 원-웨이 밸브(327 및 328)에 피드백을 제공하고, 용기(331)로 들어가고 나가는 용매의 유량이 조절되도록 원-웨이 밸브(328 및 333)에 피드백을 제공하고, 흡착제의 재생이 완료된 시점을 측정하기 위해 흡착제 용기(331)를 들어가고 나가는 비활성 기체를 모니터링한 후, 원-웨이 밸브(329 및 334)에 피드백을 제공하기 위한 공정 조절 유닛(도시되지 않음). 조작 시에, 밸브(327 및 332)는 열리고, 비처리된 바이오연료가 용기(331)로 들어가고, 컨테이너(345)에서 처리된 바이오연료를 생성한다. 일단 공정 조절 유닛에 의해 흡착제가 불활성화된 것으로 결정되면, 밸브(327 및 332)를 닫고, 밸브(328 및 333)를 열어, 용매가 용기(331)로 들어가고 흡착제로부터 불순물을 제거하도록 한다. 공정 조절 유닛에 의해 용기(331)를 나온 용매가 충분한 불순물을 제거한 것으로 결정된 후, 원-웨이 밸브(328 및 333)를 닫고, 원-웨이 밸브(329 및 334)를 열어, 비활성 기체의 용기(331) 안 및 밖으로의 유동을 조절한다. 일단 흡착제 용기(331)가 재생되면, 공정 조절 유닛은 원-웨이 밸브(329 및 334)를 닫고, 원-웨이 밸브(327 및 332)를 열어, 흡착제 용기(331)에서 바이오연료가 처리되도록 한다.

[0045] 비록 도 3에는 도시되어 있지 않지만, 용매는 바이오연료 생산 장치(도시되지 않음)에서 사용되는 비처리된 용매로부터 저장 컨테이너(322)까지 공급될 수 있고, 이에 의해 비반응된 용매를 재순환시킬 수 있다. 용매는 또한 용매 저장 용기(343)에서 용매 용기(322)까지 재순환될 수 있고, 오프 스펙 바이오연료는 저장 용기(344)에서 비처리된 바이오연료 용기(321)까지 재순환될 수 있다.

[0046] 도 4에 도시된 바와 같이, 예시적인 장치(400)는 하기 구성요소를 포함한다: 비처리된 바이오연료 저장 컨테이너(421); 용매 저장 컨테이너(422); 제 1 및 제 2 열 교환기(423 및 424); 비활성 기체 저장 컨테이너(425); 제 3 열 교환기(426); 흡착제 용기(433 및 434)로 들어가는 비처리된 바이오연료의 유량을 조절하기 위한 원-웨이

이 밸브(427 및 428); 흡착제 용기(433 및 434)로 들어가는 용매의 유량을 조절하기 위한 원-웨이 밸브(429 및 430); 혼합 용기(433 및 434)로 들어가는 비활성 기체의 유량을 조절하기 위한 원-웨이 밸브(431 및 432); 혼합 용기(433 및 434)를 나가는 처리된 바이오연료의 유량을 조절하기 위한 원-웨이 밸브(435 및 436); 혼합 용기(433 및 434)를 나가는 오프 스펙 바이오연료 및 액체 용매의 유량을 조절하기 위한 원-웨이 밸브(437 및 438); 혼합 용기(433 및 434)를 나가는 용매가 포획되어 있는 재생 비활성 기체의 유량을 조절하기 위한 원-웨이 밸브(439 및 440); 제 4 열 교환기(441); 용매로부터 비활성 기체를 분리하기 위한 분리 유닛(442); 비활성 기체 퍼즈(443); 비활성 기체 압축기(444)(선택적); 그 장소에서 이용가능한 공급원에 따라 폐색된 루프에서의 재생을 위해(비활성 기체 절감) 또는 증기 히터(426)에 대한 대안으로서 연소 히터의 사용; 제 5 열 교환기(446); 오프 스펙 바이오연료 및 용매 저장 유닛(447); 용매로부터 오프 스펙 바이오연료를 분리하기 위한 분리 유닛(448); 용매 저장 유닛(449); 오프 스펙 바이오연료 저장 컨테이너(450); 바이오연료 저장 컨테이너(451); 및 흡착제가 불활성화된 때를 측정하기 위해 흡착제 용기(433 및 434)를 나가는 처리된 바이오연료를 모니터링하여, 용기(433 및 434)로 들어가고 나가는 비처리된 바이오연료의 유량이 조절되도록 원-웨이 밸브(427, 428, 435 및 436)에 피드백을 제공하고, 용기(433 및 434)로 들어가고 나가는 용매의 유량이 조절되도록 원-웨이 밸브(429, 430, 437 및 438)에 피드백을 제공하고, 재생 공정 동안 흡착제의 재생이 완료된 시점을 측정하기 위해 흡착제 용기(433 및 434)를 들어가고 나가는 비활성 기체를 모니터링한 후 원-웨이 밸브(431, 432, 439 및 440)에 피드백을 제공하기 위한 공정 조절 유닛(도시되지 않음). 이 배열에서, 단순히 공정 조절 유닛이 용기(433 및 434)로 들어가고 나오는 적절한 밸브를 개폐하도록 조작됨으로써, 장치(400)는 흡수 용기(433 또는 434) 중 하나가 바이오연료를 처리하고, 다른 하나가 재생하도록 연속적으로 조작될 수 있다. 예를 들면 흡착제 용기(433)가 불활성화되고 재생되고, 이와 동시에 흡착제 용기(434)가 바이오연료를 처리하도록 사용된다면, 공정 조절 유닛은 용기(433)로 들어오고 나가는 비처리된 바이오연료의 유동을 조절하는 밸브(427 및 435)를 닫고, 용기(433)로 들어오는 용매의 유동을 조절하는 밸브(429 및 437)를 열도록 조작된다. 공정 조절 유닛에 의해 용기(433)를 나가는 용매가 충분한 불순물을 제거한 것으로 결정된 후에, 공정 조절 유닛은 원-웨이 밸브(429 및 437)를 닫고, 원-웨이 밸브(431 및 439)를 열도록 조작되어, 용기(433)로 들어가고 나오는 비활성 기체의 유동을 조절한다. 일단 흡착제 용기(433)가 재생되고 흡착제 용기(434)가 불활성화되면, 흡착제 용기(434)의 재생을 허용하고, 흡착제 용기(433)에서 바이오연료가 처리되도록 공정 조절 유닛이 밸브의 위치를 반전시키도록 조작될 수 있다. 다르게는, 흡착제 용기 둘 모두 바이오연료를 동시에 처리하고, 또한 동시에 재생되도록 조절될 수 있다. 비록 도 4에 도시되어 있지는 않지만, 장치(400)에는 임의의 수의 흡착제 용기가 존재할 수 있다.

[0047] 다르게는, 불활성화된 흡착제는 흡착제 용기로부터 제거되어 다른 용기에서 재생되거나 처리될 수 있다.

[0048] 또다른 예시적인 실시양태에서, 본 발명은 제 2 무기 금속 산화물로 된 층 사이에 존재하는 층의 형태로 제 1 무기 금속 산화물을 포함하는 바이오연료 처리용 흡착제에 관한 것이다. 바람직하게는 제 1 무기 금속 산화물은 규산 물질로 구성되고, 제 2 무기 산화물은 제올라이트 물질로 구성되고, 제 3 무기 산화물은 규산 물질로 구성된다.

[0049] 금속 산화물은 본원에 개시된 바와 같은 금속 산화물의 임의의 조합을 포함할 수 있고, 이는 바람직하게는 불순물 및 습기를 제거할 수도 있다. 예로는, 제올라이트, 실리카, 알루미나 또는 이들의 조합의 혼합물을 포함한다. 금속 산화물은 임의의 형태, 예를 들면 미립자, 과립, 비드, 모노리쓰, 실린더, 압출물 등일 수 있고, 구조, 압출, 혼합, 과립화, 압축 등을 포함하지만 이로 한정되지는 않는 임의의 방법에 의해 형성될 수 있다. 상이한 금속 산화물은 느슨하거나 자유 유동하는 혼합물, 고정 베드, 공구조, 공압출 또는 이들의 조합으로서 조합될 수 있다. 바이오연료는 임의의 수의 상이한 방식으로, 예를 들면 수직 또는 수평 고정 베드, 반응기/여과, 반응기/팩킹된 베드 시스템, 방사상 베드 또는 다른 종래의 접촉 방법에 의해 흡착제와 접촉할 수 있다. 흡착제는 전형적으로 본원에 개시된 형태 및 조성일 수 있다. 바람직하게는 제 1 흡착제는 규산 물질로 구성되고, 제 2 흡착제는 제올라이트 물질을 포함한다. 상이한 흡착제가 층의 형태이면, 제 1 및 제 3 층은 동일하거나 상이한 조성 또는 물리적 구조일 수 있는 규산 물질로 구성된다. 제 1층은 제올라이트 물질을 바람직하지 않은 불순물로부터 보호하는 물질, 예를 들면 더블유. 알. 그레이스(메릴랜드주 콜롬비아 소재)에서 시판하는 트라이실(등록상표) 실리카 하이드로겔 입자 등과 같은 실리카 겔로 구성될 수 있다. 제올라이트 물질은 임의의 제올라이트형일 수 있지만, 전형적으로 3A 또는 4A 제올라이트일 수 있다. 제 3 층은 규산 물질, 예를 들면 더블유. 알. 그레이스(메릴랜드주 콜롬비아 소재)에서 시판하는 SG 111 등과 같은 제로겔로 구성될 수 있다.

[0050] 추가의 실시양태에서는, 이의 제조 동안 바이오연료를 처리하여 바이오연료를 정제하고 건조하는 대신, 제조 후, 예를 들면 장시간 저장 후 처리될 수 있다.

[0051]

[0052] 실시예

[0053] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 설명되지만, 이는 본 발명의 범위를 어떤 방식으로든 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 오히려, 본원의 개시 내용을 읽은 후, 본 발명의 진의 및/또는 첨부된 특허청구범위의 범위를 벗어나지 않고, 이의 다양한 다른 실시양태, 개량 및 등가물이 당분야의 숙련자들에게 제시될 수 있는 것으로 명확히 이해되어야만 한다.

[0054] 실시예 1 내지 5

[0055] 실험실 규모에서, 팜 오일에서 수득한 100g의 조질 바이오디젤 시료를 다양한 투여 농도(0.5%, 1.0% 및 2.0%)에서 상이한 유형의 흡착제(하기 도 1에 도시되어 있음)로 처리하였다. 바이오디젤을 60℃까지 가열하였고, 흡착제를 첨가하였고, 자기 교반기를 사용하여 혼합물을 15분 동안 교반한 후, 여과하여 흡착제를 회수하였다. 그런 다음, 트라이실(등록상표) 흡착제 처리된 바이오연료 시료를 진공 건조시켰다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 참조용으로, 조질 바이오연료를 10%의 탈이온수로 세척하였다.

[0056] [표 1]

[0057] 분석 데이터: 바이오디젤 F 895 - RBD 팜 오일의 FAME

번호	시료	미량 원소 / ppm						FFA %	비누 ppm	PV meqO2/kg	AV	Rancimat h/110°C
		P	Mg	Fe	Ca	Cu	Na					
1	메탄올 제거 후	1.0	0.11	<0.05	0.55	0.10	0.48	0.15	2076	2.17	4.01	n.m.
2	+10% H2O	1.0	0.06	<0.05	0.21	<0.04	0.57	0.18	21	7.88	6.66	7.0
<u>실시예 1</u>												
3	0.5%TriSylo® 건조	0.8	<0.04	<0.05	0.11	<0.04	0.23	0.13	98	5.02	4.62	17.8
4	1.0%TriSylo® 건조							0.15	0	4.90	\	
5	2.0%TriSylo® 건조							0.15	0	4.24	4.34	17.1
<u>실시예 2</u>												
6	0.5%Sylosiv® A4(akt.)(FC500)	1.0	0.05	<0.05	0.23	<0.04	0.73	0.19	0	5.05	1.98	13.5
7	1.0%Sylosiv® A4(akt.)(FC500)							0.15	0	4.72	\	
8	2.0%Sylosiv® A4(akt.)(FC500)							0.19	0	5.82	2.75	13.4
<u>실시예 3</u>												
9	0.5%CP2-7887	0.8	<0.04	<0.05	0.11	0.04	0.39	0.20	0	4.33	2.58	16.3
10	1.0%CP2-7887							0.24	0	4.53	\	
11	2.0%CP2-7887							0.24	0	3.49	4.07	16.2
<u>실시예 4</u>												
12	0.5%CP2-7887+10%Sylosiv® A4	1.0	<0.04	<0.05	0.15	<0.04	0.38	0.23	0	5.73	2.42	12.9
13	1.0%CP2-7887+10%Sylosiv® A4							0.22	0	4.47	\	
14	2.0%CP2-7887+10%Sylosiv® A4							0.20	0	4.89	3.84	15.7
<u>실시예 5</u>												
15	0.5%CP2-7887+20%Sylosiv® A4	1.0	<0.04	<0.05	0.14	<0.04	0.45	0.21	0	6.65	3.69	14.4
16	1.0%CP2-7887+20%Sylosiv® A4							0.21	0	5.03	\	
17	2.0%CP2-7887+20%Sylosiv® A4							0.17	0	4.57	3.86	16.4

PV = 퍼옥사이드 값 (제 1 산화 생성물의 표시)

AV = 아니시딘 값 (제 2 산화 생성물의 표시)

FFA = 유리 지방산

[0058]

[0059] 실시예 6

[0060] 이 실시예에서, 흡착제가 소진되는 시점을 측정하기 위해 돌과 시험을 수행한다. 이 돌과 시험을 위해, 그레이스 게엠베하 앤드 캄파니 카계에서 수득한 564C로서 250g의 분자 체를 높이가 630mm이고 내경이 26mm인 유리 컬럼에 채웠다. 컬럼을 통과하는 바이오디젤의 유량은 3.24kg/h로 조절되었다. 바이오디젤의 주입 온도는 50℃였다. 832ppm의 함수량을 갖는, 고객의 공장에서 나온 바이오연료를 사용하였다. 하기 표 2에 시험 결과가 요약되어 있다.

[0061] [표 2]

디젤 양 (ml)	시간 (분)	함수량 (ppm)
400	6.3	32.00
800	12.6	33.80
2800	44.1	33.29
3600	56.7	34.00
4200	66.1	48.00
4600	72.4	60.52
5400	85.0	77.76
7600	119.7	127.00
10000	157.5	178.00
11200	176.4	201.90
13400	213.0	250.00
14600	241.0	276.18
15800	248.8	284.00
17800	280.3	304.00
19800	311.8	320.00
21400	337.0	333.00
23400	368.5	344.00
25400	400.0	353.00
26600	418.9	358.00
27400	431.5	363.00
28600	454.0	366.00

[0062]

[0063] 실시예 7

[0064] 이 실시예에서, 실시예 6의 분자 체를 재생시켰다. 재생을 위해, 70g의 포화되거나 소진된 분자 체(MS 564)의 3가지 시료를 하기와 같이 처리하였다:

[0065] 시료 1: 유리 컬럼에서 바이오디젤을 배수시킨후, 분자 체를 230℃에서 3시간 동안 질소 스트림 중에서 활성화시켰다.

[0066] 시료 2: 유리 컬럼에서 분자 체를 회수한 후, 79g의 메탄올을 함유한 비이커에 채우고, 분자 체가 움직이는 상태를 유지하도록 5.5분 동안 진탕하였다. 이 단계 후에, 분자 체를 활성화 유리 컬럼에 채우고, 이를 먼저 질소로 0.5시간 동안 퍼징한 후, 288℃에서 3시간 동안 질소 스트림 중에서 활성화시켰다.

[0067] 시료 3: 바이오디젤을 시료 2와 같이 처리하였지만, 진탕 시간이 11분이었다.

[0068] 하기 표는 3가지 시료 모두의 분석 결과를 나타낸다.

[0069] [표 3]

	시료 1	시료 2	시료 3
MS-형: MS 564C	CH3OH로 세척 안 함 N2 activ. (230°C)	CH3OH로 5.5분 동안 세척함 N2 actt. (230°C)	CH3OH로 11분 동안 세척함 N2 activ. (230°C)
TV, 중량, %	5.38	4.03	3.88
탄소 d.b., %	2.68	2.01	1.91
H2O-Ads, 10%r.F., 중량, %			
1h	8.14	8.26	8.43
2h	11.07	11.29	11.47
3h	13.14	13.41	13.60
4h	14.39	14.64	14.82
5h	15.33	15.52	15.69
6h	16.00	16.10	16.24
24h	16.48	16.40	16.51
평균	16.48	16.40	16.51
분쇄, N	20.0	22.9	21.4
Hg-기공률 측정기 누적 부피, mm ³ /g	257.94	-	336.1
비표면적, m ² /g	20.56	-	24.7
평균 입경, Å	1497.5	-	2175.3

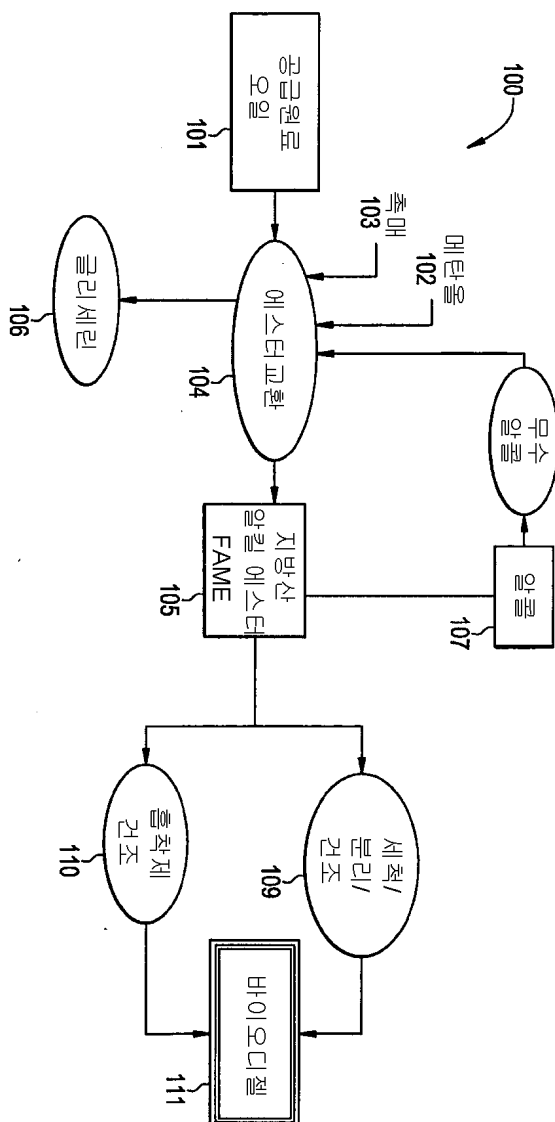
[0070]

[0071]

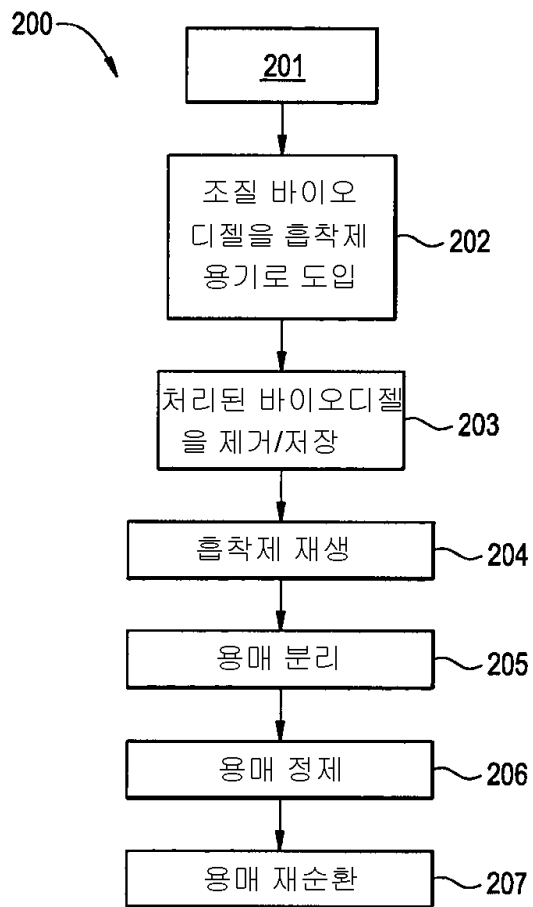
본 발명이 제한된 수의 실시양태로 개시되었지만, 이들 특정한 실시양태는 본원에서 달리 개시되고 청구된 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다. 본원의 예시적인 실시양태를 살펴보면, 추가의 개량, 등가물 및 변형이 가능하다는 것이 당 분야의 숙련자들에게는 자명한 것일 수 있다. 실시예 및 본원 명세서 나머지 부분에서의 모든 부 및 %는, 달리 개시되어 있지 않은 한, 중량 기준이다. 또한, 특정한 세트의 성질, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 비율을 나타내는 것과 같은 본원 명세서 및 특허청구범위에 기재된 모든 수치 범위는 그렇게 기재된 임의의 범위 이내의 숫자들의 임의의 부분집합(subset)을 비롯한 그러한 범위에 포함되는 임의의 숫자를 문자 그대로 본원에 참고로 또는 달리 명시한 것으로 포함하고자 한다. 예를 들면 하한값이 R_L 이고 상한값이 R_U 인 수치 범위가 개시되는 경우, 이 범위 이내의 임의의 숫자 R 이 구체적으로 개시된다. 특히, 이 범위 이내의 하기 숫자 R 이 구체적으로 개시된다: $R=k(R_U-R_L)$ (여기서, k 는 1%씩 증가하는 1% 내지 100%의 변수이고, 예를 들면 k 는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%임). 또한, 상기와 같이 계산된 R 의 임의의 2개의 값으로 표현되는 임의의 수치 범위 또한 구체적으로 개시되어 있다. 본원에 도시되고 개시된 것들에 추가하여, 전술된 개시 내용 및 첨부된 도면으로부터 본 발명의 임의의 변형이 당 분야의 숙련자들에게 명확할 것이다. 이러한 변형은 첨부된 특허청구범위의 범위에 포함되고자 한다. 본원에 언급된 모든 문헌은 그 전체 내용이 본원에 참고로 인용된다.

도면

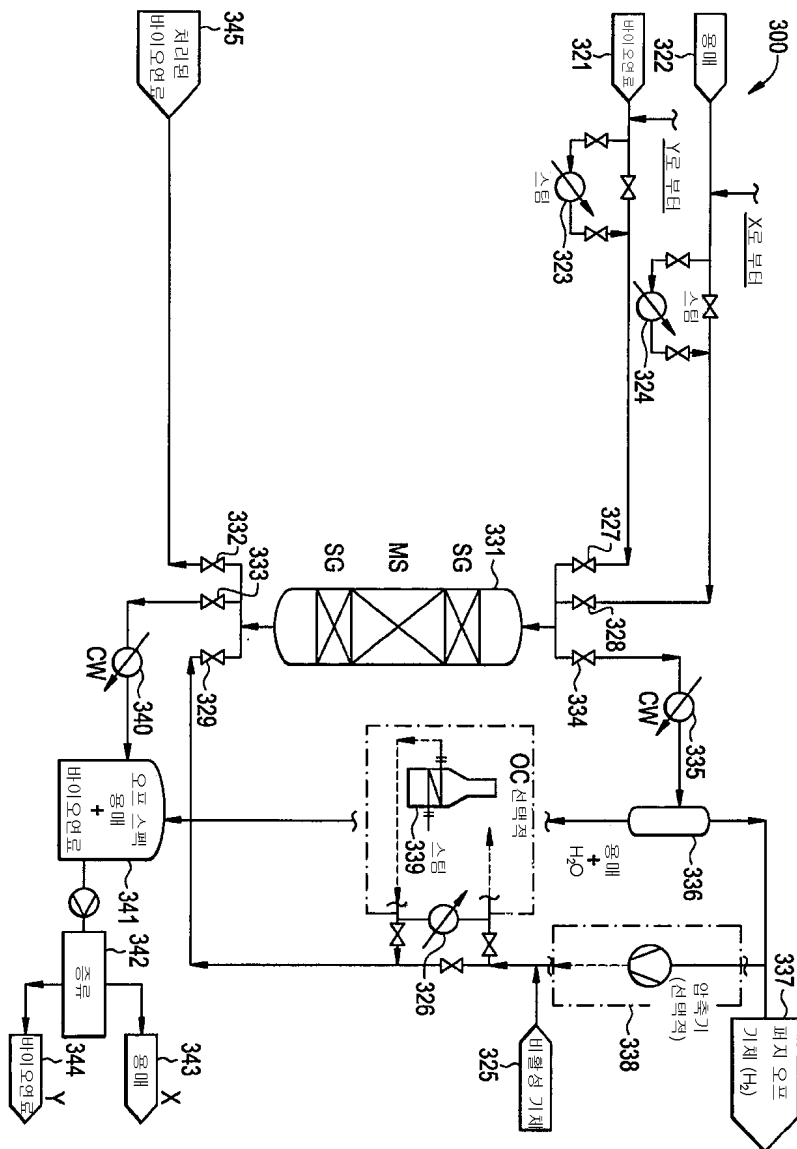
도면1



도면2



도면3



도면4

