



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0027584  
(43) 공개일자 2024년03월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 47/22 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)  
C07C 4/04 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)  
C10G 9/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C10G 47/22 (2013.01)  
C07C 11/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7041270
- (22) 출원일자(국제) 2022년04월08일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년11월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/FI2022/050230
- (87) 국제공개번호 WO 2023/275429  
국제공개일자 2023년01월05일
- (30) 우선권주장  
20215772 2021년06월30일 핀란드(FI)

- (71) 출원인  
네스테 오와이제이  
핀란드, 에스푸 에프아이-02150, 케일라란타 21
- (72) 발명자  
로시, 오토  
핀란드, 06101 포르보, 사서함 310, 씨/오 네스테 오와이아이/아이피알  
무노즈 간다틸라스, 안드레스  
핀란드, 06101 포르보, 사서함 310, 씨/오 네스테 오와이아이/아이피알  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
박경재

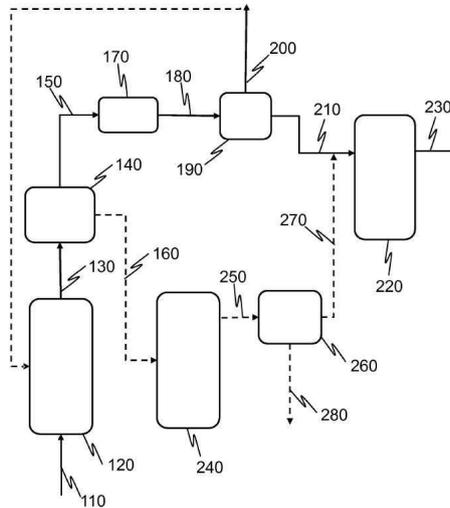
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **에틸렌을 생산하기 위한 방법 및 공급물**

**(57) 요약**

프로페인 및 분자 수소를 함유하는 공급물의 열 분해가 개시된다. 또한, 열 분해 공급물 및 열 분해 유출물이 제공된다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C07C 4/04* (2013.01)

*C10G 3/42* (2013.01)

*C10G 3/50* (2013.01)

*C10G 9/00* (2013.01)

*C10G 2300/1014* (2013.01)

*C10G 2300/1081* (2013.01)

*C10G 2400/20* (2013.01)

(72) 발명자

**제이미슨, 존**

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

**오갈라, 안티**

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

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

방법으로서,

열 분해 공급물을 제공하는 단계 - 상기 열 분해 공급물은 분자 수소( $H_2$ ) 및 상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 10 몰% 내지 60 몰%의 프로페인을 포함하고, 상기 열 분해 공급물에서 분자 수소의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.5 범위 내임 -; 및

상기 열 분해 공급물을 열 분해에 적용하여 에틸렌을 포함하는 열 분해 유출물을 수득하는 단계;

를 포함하는 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물은 상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 15 몰% 내지 50 몰%, 바람직하게는 20 몰% 내지 45 몰%, 보다 바람직하게는 20 몰% 내지 40 몰%, 보다 더 바람직하게는 20 몰% 내지 35 몰%, 예를 들어 20 몰% 내지 30 몰%의 프로페인을 포함하는,

방법.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물에서 분자 수소의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.2 범위, 바람직하게는 0.18 내지 2.2 범위, 보다 바람직하게는 0.18 내지 2.0 범위 내인,

방법.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물에서 분자 수소의 몰% 양에 대한 적어도 C2의 탄소수를 갖는 탄화수소의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.5 범위 내, 바람직하게는 0.10 내지 2.2 범위 내, 보다 바람직하게는 0.18 내지 2.2 범위 내, 보다 더 바람직하게는 0.18 내지 2.0 범위 내인,

방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물은 상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 적어도 C4의 탄소수를 갖는 탄화수소를 1 몰% 내지 8 몰%, 바람직하게는 2 몰% 내지 8 몰% 포함하는,

방법.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물은 상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 0 몰% 내지 10 몰%, 바람직하게는 0 몰% 내지 6 몰%, 보다 바람직하게는 0 몰% 내지 4 몰%의 에테인을 포함하는,

방법.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물은 상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 5 몰% 내지 80 몰%, 바람직하게는 10 몰% 내지 80 몰%, 보다 바람직하게는 20 몰% 내지 75 몰%, 보다 더 바람직하게는 30 몰% 내지 70 몰%의 분자 수소를 포함하는,

방법.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물 중의 메테인, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S의 몰% 양의 합은 상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 0 몰% 내지 15 몰% 범위 또는 0.1 몰% 내지 15 몰% 범위, 바람직하게는 0 몰% 내지 10 몰% 범위 또는 0.1 몰% 내지 10 몰% 범위, 보다 바람직하게는 0 몰% 내지 8 몰% 범위 또는 0.1 몰% 내지 8 몰% 범위 내인,

방법.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물의 생물기원(biogenic) 탄소 함량은 상기 열 분해 공급물의 탄소의 총 중량(total weight of carbon; TC)을 기준으로(EN 16640 (2017)) 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 90 중량%인,

방법.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해는 스팀 분해인,

방법.

#### 청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해는,

750° C 내지 920° C 범위, 바람직하게는 780° C 내지 890° C 범위, 더욱 바람직하게는 820° C 내지 880° C 범위, 보다 바람직하게는 830° C 내지 880° C 범위, 보다 더 바람직하게는 850° C 내지 880° C 범위 내의 코일 배출구 온도(coil outlet temperature; COT); 및/또는

1.3 bar(절대) 내지 6 bar(절대) 범위, 바람직하게는 1.3 bar(절대) 내지 3 bar(절대) 범위 내의 코일 배출구 압력(coil outlet pressure; COP); 및/또는

0.1 내지 1 범위, 바람직하게는 0.25 내지 0.85 범위 내의 열 분해 회석제, 바람직하게는 스택과 열 분해 공급물 간의 유량 비율(회석제의 유량[kg/h] / 열 분해 공급물의 유량[kg/h]);

에서 수행되는,

방법.

### 청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물을 제공하는 단계는:

재생 가능한 산소 함유 탄화수소를 탈산소화 및 선택적으로 이성질체화를 포함하는 수소첨가처리에 적용하여 수소첨가처리 유출물을 수득하는 단계 - 상기 재생 가능한 산소 함유 탄화수소는 바람직하게는 지방산, 지방산 에스터, 수지산, 수지산 에스터, 스테롤, 지방 알코올, 산소화 테르펜, 및 기타 재생 가능한 유기산, 케톤, 알코올 및 무수물 중 하나 이상을 포함함 -;

상기 수소첨가처리 유출물로부터 가스 분획을 분리하는 단계; 및

선택적으로 상기 가스 분획의 적어도 일부를 정제 처리에 적용한 이후에 그리고 선택적으로 가스상 화석 공동 공급물과 혼합하여, 상기 가스 분획을 상기 열 분해 공급물로서 제공하는 단계;

를 포함하는,

방법.

### 청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 유출물로부터 에틸렌 분획을 분리하는 단계;

선택적으로 상기 에틸렌 분획을 정제 처리 및/또는 유도체화에 적용한 이후, 상기 에틸렌 분획을 중합 처리에 적용하여 중합체를 생산하는 단계;

를 포함하는, 방법.

### 청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 유출물로부터 프로필렌 분획을 분리하는 단계;

선택적으로 상기 프로필렌 분획을 정제 처리 및/또는 유도체화에 적용한 이후, 상기 프로필렌 분획을 중합 처리에 적용하여 중합체를 생산하는 단계;

를 포함하는 방법.

#### 청구항 15

열 분해 공급물로서,

분자 수소( $H_2$ ) 및 상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 10 몰% 내지 60 몰%의 프로페인을 포함하고,

상기 열 분해 공급물에서 분자 수소의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.5 범위 내이고, 분자 수소의 몰% 양에 대한 적어도 C2의 탄소수를 갖는 탄화수소의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.5 범위 내인, 열 분해 공급물.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 15 몰% 내지 50 몰%, 바람직하게는 20 몰% 내지 45 몰%, 보다 바람직하게는 20 몰% 내지 40 몰%, 보다 더 바람직하게는 20 몰% 내지 35 몰%, 예를 들어 20 몰% 내지 30 몰%의 프로페인을 포함하는,

열 분해 공급물.

#### 청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

분자 수소의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.2 범위, 바람직하게는 0.18 내지 2.2 범위, 보다 바람직하게는 0.18 내지 2.0 범위 내인,

열 분해 공급물.

#### 청구항 18

제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

분자 수소의 몰% 양에 대한 적어도 C2의 탄소수를 갖는 탄화수소의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.2 범위 내, 바람직하게는 0.18 내지 2.2 범위 내, 보다 바람직하게는 0.18 내지 2.0 범위 내인,

열 분해 공급물.

#### 청구항 19

제 15 항 내지 제 18 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 적어도 C4의 탄소수를 갖는 탄화수소를 1 몰% 내지 8 몰%, 바람직하게는 2 몰% 내지 8 몰% 포함하는,

열 분해 공급물.

#### 청구항 20

제 15 항 내지 제 19 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 0 몰% 내지 10 몰%, 바람직하게는 0 몰% 내지 6 몰%, 보다 바람직하게는 0 몰% 내지 4 몰%의 에테인을 포함하는,

열 분해 공급물.

### 청구항 21

제 15 항 내지 제 20 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 5 몰% 내지 80 몰%, 바람직하게는 10 몰% 내지 80 몰%, 보다 바람직하게는 20 몰% 내지 75 몰%, 보다 더 바람직하게는 30 몰% 내지 70 몰%의 분자 수소를 포함하는,

열 분해 공급물.

### 청구항 22

제 15 항 내지 제 21 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물 중의 메테인, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S의 몰% 양의 합은 상기 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 0 몰% 내지 15 몰% 범위 또는 0.1 몰% 내지 15 몰% 범위, 바람직하게는 0 몰% 내지 10 몰% 범위 또는 0.1 몰% 내지 10 몰% 범위, 보다 바람직하게는 0 몰% 내지 8 몰% 범위 또는 0.1 몰% 내지 8 몰% 범위 내인,

열 분해 공급물.

### 청구항 23

제 15 항 내지 제 22 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열 분해 공급물의 생물기원 탄소 함량은 상기 열 분해 공급물의 탄소의 총 중량(TC)을 기준으로(EN 16640 (2017)) 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 90 중량%인,

열 분해 공급물.

### 청구항 24

열 분해 유출물로서,

프로필렌, 및 상기 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 적어도 20 중량%, 바람직하게는 적어도 25 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 28 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 30 중량%, 예를 들어 적어도 32 중량%의 에틸렌을 포함하고,

상기 열 분해 유출물에서 에틸렌의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 비율은 0.40 미만, 바람직하게는 0.30 미만, 보다 바람직하게는 0.20 미만, 예를 들어 0.15 미만이고,

상기 열 분해 유출물은 상기 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 적어도 C5의 탄소수를 갖는 탄화수소를 5.0 중량% 미만, 바람직하게는 3.0 중량% 미만, 보다 바람직하게는 2.5 중량% 미만 포함하는,

열 분해 유출물.

## 발명의 설명

### 기술 분야

본 개시 내용은 일반적으로 열 분해(thermal cracking)에 관한 것이다. 본 개시 내용은 특히, 배타적이지는 않지만, 재생 가능한 자원으로부터 적어도 부분적으로 유도된 공급물을 함유하는 프로페인의 열 분해에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 이 부문은 유용한 배경 정보를 설명하지만, 여기에 설명된 기술이 최신 기술을 대표하는 것으로 시인되지는 않는다.
- [0003] 에틸렌 및 프로필렌은 일반적으로 석유화학 산업에서 원료로서 이용된다. 예를 들어, 에틸렌 및 프로필렌은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 다양한 화학물질들 및 중합체들을 만드는 데 이용된다.
- [0004] 전통적으로, 에틸렌 및 프로필렌은 화석 에테인, 화석 LPG 및 화석 나프타 같은 원유 등에서 유도된 화석 컷(fossil cuts)을 스팀 분해하여 수득되어 왔다.
- [0005] 최근에는, 재생 가능한 자원으로부터 유도된 나프타 및 디젤 범위에서 비등하는 스팀 분해 공급물이 화석 자원으로부터 유도된 것에 비해 환경적으로 지속 가능한 분해 제품을 제공할 수 있는 대안으로서 제시되고 있다. 이러한 나프타 및 디젤 범위의 재생 가능한 공급물의 생산 시에 가스 부산물이 형성된다. 현재, 이러한 가스 부산물은 주로 연료 가스로 연소된다.
- [0006] 화석-기반 스팀 분해 공급물 및 공정에 대한 추가 대안을 제공해야 할 필요성이 있다. 또한, 재생 가능한 나프타 및 디젤 범위의 공급물 또는 제품의 생산 시에 형성되는 가스 부산물의 부가가치 이용을 제공할 필요가 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

#### 과제의 해결 수단

- [0007] 첨부된 청구범위는 보호 범위를 정의한다. 청구범위에 포함되지 않은 설명 및/또는 도면의 장치들, 제품들 및/또는 방법들의 모든 예들 및 기술적인 설명들은 본 발명을 이해하는 데 유용한 예들로서 제시된다.
- [0008] 제 1 예시적인 양상에 따르면,
- [0009] 열 분해 공급물을 제공하는 단계 - 열 분해 공급물은 분자 수소( $H_2$ ) 및 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 10 몰% 내지 60 몰%의 프로페인을 포함하고, 열 분해 공급물에서 분자 수소의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.5 범위 내임 -; 및
- [0010] 열 분해 공급물을 열 분해에 적용하여 에틸렌을 포함하는 열 분해 유출물(effluent)을 수득하는 단계;
- [0011] 를 포함하는 방법이 제공된다.
- [0012] 제 2 예시적인 양상에 따르면, 분자 수소( $H_2$ ) 및 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 10 몰% 내지 60 몰%의 프로페인을 포함하는 열 분해 공급물이 제공되며, 열 분해 공급물에서 분자 수소의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.5 범위 내이고, 분자 수소의 몰% 양에 대한 적어도 C2의 탄소수를 갖는 탄화수소의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.5 범위 내이다.
- [0013] 제 3 예시적인 양상에 따르면, 프로필렌, 및 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 적어도 20 중량%, 바람직하게는 적어도 25 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 28 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 30 중량%, 예를 들어 적어도 32 중량%의 에틸렌을 포함하는 열 분해 유출물이 제공되며, 열 분해 유출물에서 에틸렌의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 비율은 0.40 미만, 바람직하게는 0.30 미만, 보다 바람직하게는 0.20 미만, 예를 들어 0.15 미만이고, 열 분해 유출물은 열 분해 공급물의 총 중량을 기준으로 적어도 C5의 탄소수를 갖는 탄화수소를 5.0 중량% 미만, 바람직하게는 3.0 중량% 미만, 보다 바람직하게는 2.5 중량% 미만 포함한다.
- [0014] 제 4 예시적인 양상에 따르면, 제 1 예시적인 양상의 방법에 의해 수득된 또는 수득될 수 있는 열 분해 유출물이 제공된다.
- [0015] 본 방법 및 열 분해 공급물은, 높은 프로페인 전환율, C2 탄화수소의 가치 있는 탄화수소당 높은 비수율(specific yield), 에틸렌에 대한 우수한 선택성 및 낮은 코킹율(coking rate)을 제공한다는 점에서 이점이 있다. 또한, 본 방법 및 열 분해 공급물의 이점은 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리로 인한 가스

부산물의 부가가치 이용이 제공될 수 있다는 것이다. 따라서, 본 방법 및 열 분해 공급물은 재생 가능한 오일 및 지방으로부터 가치 있는 탄화수소를 생산하는 간단하고 저비용의 방법을 제공할 수 있다.

[0016] 구속적이지 않은 다양한 예시적인 양상들 및 실시 예들이 전술되었다. 전술한 실시 예들은 단지 상이한 구현들에서 활용될 수 있는 선택된 양상들 또는 단계들을 설명하기 위해 이용될 뿐이다. 일부 실시 예들은 특정 예시적인 양상들을 참조해서만 제시될 수 있다. 해당 실시 예들은 다른 예시적인 양상들에도 적용될 수 있음을 이해해야 한다.

**도면의 간단한 설명**

[0017] 첨부된 도면을 참조하여 일부 예시적인 실시 예들이 설명될 것이다.

도 1은 본 개시 내용의 방법의 예시적인 일 실시 예를 개략적으로 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] 다음 설명에서, 유사한 참조 부호는 유사한 요소 또는 단계를 나타낸다.

[0019] 달리 언급되지 않는 한, 본 개시 내용의 맥락에서, 몰% 및 중량%는 건조 조성물, 즉 가능한 H<sub>2</sub>O 함량이 제외된 물질의 총 중량 또는 총량(가능한 H<sub>2</sub>O 함량이 없는 물질의 총 중량 또는 총량)을 기준으로 주어진다. 이러한 가능한 H<sub>2</sub>O 함량이 제외된 물질의 총 중량 또는 총량을 본 명세서에서는 각각 물질의 건조 중량 또는 건조량으로 지칭한다.

[0020] 본 개시 내용의 맥락에서, 에틸렌에 대한 선택성은 열 분해 유출물에서 에틸렌의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 비율을 의미하며, 여기서 중량% 양은 열 분해 유출물의 총 건조 중량(가능한 H<sub>2</sub>O 함량의 중량을 제외한 열 분해 유출물의 총 중량)을 기준으로 한다. 열 분해 유출물에서 에틸렌의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 비율이 더 낮다는 것은 에틸렌에 대한 개선된 선택성을 의미한다.

[0021] 본 개시 내용의 맥락에서, 가치 있는 탄화수소당 비수율은 열 분해 유출물 중의 소정의 화합물의 중량% 양 또는 특정 화합물들의 중량% 양의 합을 열 분해 공급물 중의 적어도 C<sub>2</sub>의 탄소수를 갖는 탄화수소(C<sub>2+</sub> 탄화수소)의 중량% 양의 합으로 나눈 값을 의미하며, 여기서 중량% 양은 각각 열 분해 공급물 및 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 한다. 가치 있는 탄화수소당 비수율은 가치 있는 탄화수소당 비수율에 100%를 곱하여 백분율로 나타낼 수 있다.

[0022] 본 명세서에서 사용되는 C<sub>2+</sub>는 적어도 C<sub>2</sub>(C<sub>2</sub> 및 그 초과)의 탄소수를 갖는 화합물을 의미한다. 본 개시 내용의 맥락에서 C<sub>2+</sub> 탄화수소는 적어도 C<sub>2</sub>의 탄소수를 갖는 탄화수소를 의미한다.

[0023] 본 명세서에서 사용되는 C<sub>4+</sub>는 적어도 C<sub>4</sub>(C<sub>4</sub> 및 그 초과)의 탄소수를 갖는 화합물을 의미한다. 본 개시 내용의 맥락에서 C<sub>4+</sub> 탄화수소는 적어도 C<sub>4</sub>의 탄소수를 갖는 탄화수소를 의미한다.

[0024] 본 명세서에서 사용되는 C<sub>5+</sub>는 적어도 C<sub>5</sub>(C<sub>5</sub> 및 그 초과)의 탄소수를 갖는 화합물을 의미한다. 본 개시 내용의 맥락에서 C<sub>5+</sub> 탄화수소는 적어도 C<sub>5</sub>의 탄소수를 갖는 탄화수소를 의미한다.

[0025] 본 명세서에서 사용되는 C<sub>6+</sub>는 적어도 C<sub>6</sub>(C<sub>6</sub> 및 그 초과)의 탄소수를 갖는 화합물을 의미한다. 본 개시 내용의 맥락에서 C<sub>6+</sub> 탄화수소는 적어도 C<sub>6</sub>의 탄소수를 갖는 탄화수소를 의미한다.

[0026] 본 명세서에서 사용되는 C<sub>10+</sub>는 적어도 C<sub>10</sub>(C<sub>10</sub> 및 그 초과)의 탄소수를 갖는 화합물을 의미한다. 본 개시 내용의 맥락에서 C<sub>10+</sub> 탄화수소는 적어도 C<sub>10</sub>의 탄소수를 갖는 탄화수소를 의미한다.

[0027] 본 명세서에서 파라핀은 노멀 파라핀(n-파라핀), 아이소파라핀(i-파라핀), 또는 이들 둘 다를 의미한다.

[0028] 본 개시 내용의 맥락에서 산소 함유 탄화수소는 탄소, 수소 및 산소의 유기 분자를 의미한다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 재생 가능이라는 용어는, 균류 및/또는 조류로부터 얻을 수 있거나 유도될 수 있거나 유래되는 재료 및 생성물을 포함하여 식물 및/또는 동물로부터 얻을 수 있거나 유도될 수 있거나 유래되는 화합물 또는 조성물을 의미한다. 본 명세서에서 사용되는 재생 가능한 원료는 유전자 조작된 재생 가능한 원료를 포함할 수 있다. 재생 가능한 원료는 생물학적(biological) 원료 또는 생물기원(biogenic) 원료라고도 할 수 있다.

- [0030] 본 명세서에서 사용되는 화석이라는 용어는 지상/지하 자원으로부터 활용될 수 있는 탄화수소가 풍부한 매장지를 포함하여 원유, 석유/석유가스, 셰일 오일/가스, 천연가스 또는 석탄 매장지 등과 같이 자연적으로 발생하는 재생 가능하지 않은 조성물로부터 얻을 수 있거나 유도될 수 있거나 유래되는 화합물들 또는 조성물들, 및 이들의 조합을 의미한다. 화석이라는 용어는 재생 가능하지 않은 자원으로부터 유래되는 재활용 재료를 의미할 수도 있다.
- [0031] 재생 가능한 화합물 및 화석 화합물 또는 조성물은 이들의 기원과 환경 문제에 미치는 영향에 따라 서로 다른 것으로 간주된다. 따라서, 이들은 법률 및 규제 체계에 따라 다르게 취급된다.
- [0032] 일반적으로, 재생 가능한 화합물 및 화석 화합물 또는 조성물은 생산자가 제공한 이들의 출처 및 정보에 따라 구분된다. 그러나, 탄화수소를 포함하여 모든 유기 화합물들의 재생 가능한 또는 화석 기원은 화학적으로, 예를 들어 ASTM D6866:2018에 기술된 대로  $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  및/또는  $^{12}\text{C}$  를 포함하는 동위원소 탄소 분포에 의해 결정될 수 있다. 재생 가능한 화합물 또는 조성물 또는 적어도 부분적으로 재생 가능한 조성물은, 화석 자원으로부터 유도된 유사한 성분보다  $^{14}\text{C}$  동위원소 함량이 반드시 더 높은 것이 특징이다.  $^{14}\text{C}$  동위원소의 더 높은 함량은 재생 가능한 화합물 또는 조성물을 특징짓고 이를 화석 화합물 및 조성물로부터 구별시키는 고유한 특징이다. 따라서, 부분적으로 화석 기반 재료와 부분적으로 재생 가능한 성분(들)을 기반으로 하는 조성물에서, 재생 가능한 성분은  $^{14}\text{C}$  활성을 측정함으로써 결정될 수 있다.  $^{14}\text{C}$  분석(탄소 연대 측정 또는 방사성탄소 분석이라고도 함)은  $^{12}\text{C}$  와 비교하여 동위원소  $^{14}\text{C}$  의 붕괴 속도에 따라 인공물의 연대를 결정하는 확립된 접근 방식이다. 이 방법은 재생 가능한 재료가 화석 재료보다 훨씬 덜 노화되어 있어 이러한 유형의 재료가 매우 상이한  $^{14}\text{C}$ :  $^{12}\text{C}$  의 비율을 갖기 때문에, 바이오/화석 혼합물에서 재생 가능한 재료의 물리적 백분율 분율을 결정하는 데 이용될 수 있다. 따라서, 이러한 동위원소의 특정 비율은, 재생 가능한 탄소 화합물을 식별하여 재생 가능하지 않은 탄소 화합물과 구별하기 위한 "태그(tag)"로서 이용될 수 있다. 재생 가능한 성분은 현대 대기의  $^{14}\text{C}$  활동을 반영하지만, 오일, 석탄 및 이의 유도체들과 같은 화석 재료에는  $^{14}\text{C}$  가 거의 존재하지 않는다. 따라서, 조성물 또는 성분의 재생 가능한 분율은  $^{14}\text{C}$  함량에 비례한다. 조성물 샘플들을 분석하여 조성물 중의 재생 가능한 공급 탄소의 양을 결정할 수 있다. 이 접근법은 공동 처리된 조성물 또는 혼합 공급원료로부터 생산된 조성물에도 동일하게 적용된다. 이 접근법을 이용할 경우 조성물의 재생 가능한 함량이 직접 측정될 수 있으므로 투입 재료 또는 블렌딩 성분을 반드시 시험할 필요는 없다는 점에 주목한다. 동위원소 비율은 화학 반응 과정 동안 변하지 않는다. 따라서, 동위원소 비율은 재생 가능한 화합물, 성분 및 조성물을 식별하여 이들을 재생 가능하지 않은 화석 재료로부터 구별하는 데 이용할 수 있다.
- [0033] 생물학적 재료는 약 100 중량%의 재생 가능한(즉, 현대의 또는 바이오계 또는 생물기원) 탄소  $^{14}\text{C}$  를 가질 수 있으며, 이 함량은 예를 들어 ASTM D6866 (2018)에 설명된 대로  $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  및/또는  $^{12}\text{C}$  를 포함하는 동위원소 분포에 의한 방사성탄소 분석을 이용하여 결정될 수 있다. 생물학적 또는 재생 가능한 기원의 탄소의 함량을 분석하는 데 적합한 방법의 다른 예로는 DIN 51637 (2014) 또는 EN 16640 (2017)이 있다.
- [0034] 본 개시 내용의 맥락에서 수소처리(hydroprocessing)라고도 하는 수소첨가처리(hydrotreatment)라는 용어는 분자 수소를 이용하여 유기 재료를 처리하는 촉매적 공정을 의미한다. 바람직하게는, 수소첨가처리는 유기 산소 화합물로부터 산소를 물로서 제거하고(즉 수소첨가탈산소화(hydrodeoxygenation; HDO)), 유기 황 화합물로부터 황을 이수소 황화물( $\text{H}_2\text{S}$ )로서 제거하고(즉 수소첨가탈황화(hydrodesulphurisation; HDS)), 유기 질소 화합물로부터 질소를 암모니아( $\text{NH}_3$ )로서 제거하고(즉 수소첨가탈질소화(hydrodenitrogenation; HDN)), 유기 염화물 화합물로부터 염소와 같은 할로젠을 염산( $\text{HCl}$ )으로서 제거하고(즉 수소첨가탈염소화(hydrodechlorination; HDCl)), 수소첨가탈금속화를 통해 금속을 제거하고, 존재하는 불포화 결합을 수소화(hydrogenation)한다. 본 개시 내용의 맥락에서 사용되는 바와 같이, 수소첨가처리는 수소첨가이성질체화(hydroisomerisation)도 포함하거나 포괄한다.
- [0035] 본 개시 내용의 맥락에서 수소첨가탈산소화(HDO)라는 용어는 촉매의 영향 하에서 분자 수소를 이용하여 유기 분자로부터 산소를 물로서 제거하는 것을 의미한다.
- [0036] 본 개시 내용의 맥락에서 탈산소화라는 용어는 전술한 임의의 수단에 의해 또는 탈카복실화 또는 탈카보닐화에 의해 지방산 유도체, 알코올, 케톤, 알데하이드 또는 에터와 같은 유기 분자로부터 산소를 제거하는 것을 의미

한다.

- [0037] 본 개시 내용은 열 분해 공급물을 제공하는 단계 - 열 분해 공급물은 분자 수소(H<sub>2</sub>) 및 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 10 몰% 내지 60 몰%의 프로페인을 포함하고, 열 분해 공급물에서 분자 수소의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.5 범위 내임 -; 및 열 분해 공급물을 열 분해에 적용하여 에틸렌을 포함하는 열 분해 유출물을 수득하는 단계; 를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0038] 놀랍게도, 열 분해 공급물에서 분자 수소의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 비율이 0.10 내지 2.5 범위 내에 있도록 10 몰% 내지 60 몰%의 프로페인과 분자 수소 (H<sub>2</sub>)를 포함하는 공급물을 열 분해하면, 우수한 프로페인 전환율 및 에틸렌에 대한 선택성(열 분해 유출물에서 에틸렌의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 낮은 비율)을 제공하며, 특히 더 높은 몰%의 프로페인을 함유하고/하거나 H<sub>2</sub> 함량이 없거나 낮은 공급물의 열 분해에 비해 열 분해 동안 코크스 형성을 크게 줄이면서 산업 규모에서 실행 가능한 공정 경제성을 제공한다는 것이 발견되었다.
- [0039] 물질의 건조량을 기준으로 10 몰% 내지 60 몰%의 프로페인을 포함하는 열 분해 공급물을 제공하는 것이 유리한 이유는, 열 분해 공급물 중의 프로페인 더 함량이 높으면(60 몰% 초과) 코킹율이 증가하고 프로페인 전환율이 감소하며 에틸렌에 대한 선택성이 감소하는 반면, 프로페인 함량이 더 낮으면(10 몰% 미만) 산업 규모에서 합리적이지 않은 열악한 공정 경제성이 초래될 수 있기 때문이다. 열 분해 공급물에서 H<sub>2</sub>의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 비율이 0.10 내지 2.5 범위 내에 있으면, 놀랍게도 예를 들어 H<sub>2</sub>에 대한 프로페인의 비율이 더 높은 열 분해 공급물에 비해, 그리고 예를 들어 H<sub>2</sub>함량이 없는 공급물에 비해 열 분해 동안 코크스 형성이 현저히 감소하는 것으로 밝혀졌다. 또한, 프로페인 대 H<sub>2</sub> 비율이 낮을수록 산업 규모에서 합리적인 공정 경제성을 제공하지 못할 것이다. 가치 있는 탄화수소(C<sub>2</sub>+ 탄화수소, 예를 들어 프로페인)를 충분히 포함하지 않는 대량의 공급물을 처리하면, 전반적인 공정 경제성에 영향을 미칠 뿐만 아니라 원하는 제품(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌)의 생산량도 감소한다. 또한, 더 높은 H<sub>2</sub> 함량을 갖는 열 분해 공급물은, 그러한 공급물을 압축을 통해 액화시키는 것이 산업 규모에서 실현 가능하지 않거나 적어도 공정 경제성 측면에서 합리적이지 않기 때문에, 생산 설비들 간 운송이 더 어렵다.
- [0040] 열 분해 공급물에서 H<sub>2</sub>의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 비율이 0.10 내지 2.5 범위 내에 있도록 10 몰% 내지 60 몰%의 프로페인과 H<sub>2</sub>를 포함하는 열 분해 공급물을 제공하는 것의 추가적인 이점은, 이 범위를 벗어나는 프로페인 및/또는 H<sub>2</sub>함량을 갖는 공급물에 비해, 뷰타다이엔, 열분해(pyrolysis) 가솔린(C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> 탄화수소), 아세틸렌, 방향족, 특히 BTX(benzene, toluene, xylene(벤젠, 톨루엔, 자일렌)), 특히 벤젠, MAPD(methyl acetylene and propadiene(메틸 아세틸렌 및 프로파디엔)) 오염물, C<sub>10</sub>+ 화합물의 낮은 수율, 및 열 분해 유출물 중의 모든 C<sub>3</sub> 화합물의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 더 높은 비율을 포함한다. 열 분해 유출물에서 모든 C<sub>3</sub> 화합물의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 비율이 더 높을수록, 비등점이 가까운 다른 C<sub>3</sub> 화합물, 특히 프로페인으로부터 프로필렌의 분리(정제)를 촉진한다는 점에서 이점이 있다. 또한, 프로필렌 정제에 필요한 에너지가 감소한다. 교통 연료의 엄격한 벤젠 제한으로 인해 일반적으로 연료 성분(들)으로 이용할 수 있는 C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> 탄화수소에서 벤젠을 제거해야 하므로, 벤젠의 수율이 낮을수록 이점이 있다. C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> 탄화수소 및 C<sub>10</sub>+ 화합물의 더 낮은 수율은 코크스 형성을 줄이는 데 기여한다. 본 방법은 또한, C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> 탄화수소의 가치 있는 탄화수소당 높은 비수율(C<sub>2</sub> 탄화수소와 C<sub>3</sub> 탄화수소의 가치 있는 탄화수소당 비수율의 합)을 제공하며, 특히 C<sub>2</sub> 탄화수소의 높은 비수율을 제공한다. 에틸렌 및 프로필렌은 가치 있고 원하는 제품이며, 에테인과 프로페인은 선택적으로 더 가치 있는 탄화수소 생산을 위해 스팀 분해 공정으로 다시 재순환될 수 있기 때문에, 이는 유익하다. 선택적으로, 프로페인은 분리될 수 있고, 예를 들어 목적에 맞는 기술을 통해 가치 있는 화학물질로 전환될 수 있다.
- [0041] 놀랍게도, 열 분해 공급물 중의 H<sub>2</sub>는 열 분해 공급물 중의 탄화수소 함량을 희석시킬 뿐만 아니라 열 분해 동안 화학 작용에도 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 개시 내용의 열 분해 공급물의 이점은, 프로페인 함량(또는 C<sub>2</sub>+ 탄화수소 함량)만으로 얻을 수 있는 것이 아니라, H<sub>2</sub>의 존재 및 함량도 중요하다. 어떤 이론에도 얽매이지 않고, 열 분해 공급물 중의 H<sub>2</sub>는, 근본적인 메커니즘은 알려져 있지 않지만, 불포화 화합물과 같은 반응성 종의 형성 및/또는 추가 반응을 제어한다고 믿어진다. 또한, 열 분해 공급물에 H<sub>2</sub>가 존재함에도 불구하고,

불포화 화합물, 특히 에틸렌 및 프로필렌이 우수한 수율로 얻어진다는 것, 즉 H<sub>2</sub>의 존재가 이들의 이중 결합의 포화를 초래하지 않는다는 것도 놀랍다.

[0042] 열 분해 시에 H<sub>2</sub>가 예를 들어 열 분해 유출물의 약 1 중량% 이상 2 중량% 미만의 양으로 생성되는 경우가 있지만, 열 분해 동안 형성된 H<sub>2</sub>만으로는 열 분해 시작부터 이미 열 분해 공급물에 H<sub>2</sub>가 존재함으로써 얻을 수 있는 이점을 얻기에는 충분하지 않다. 어떤 이론에도 얽매이지 않고 그리고 근본적인 메커니즘은 알려지지 않았지만, 열 분해에서 H<sub>2</sub>의 초기 존재는 반응성이 높은 종의 형성을 방지 또는 감소시키거나 이들을 억제(quench)하여 후속 반응의 연쇄를 제어하는 것으로 여겨진다. 이러한 후속 반응의 연쇄의 제어는, 어떤 이론에도 구속되지 않고, 스팀 분해 유출물에서 상대적으로 적은 양의 C10 + 화합물을 유발할 수 있다.

[0043] 본 개시 내용의 공급물의 열 분해의 주요 이점은, 코크스 형성이 적다는 것, 즉 코킹율의 감소이다. 코크스화는 스팀 분해와 같은 열 분해에서 바람직하지 않은 부산물이며, 열 분해 장비, 예를 들어 특히 스팀 분해기 로(furnace) 및 이송 라인 교환기의 복사 섹션에서 열 분해 장비의 주요한 작동 상의 문제이다. 코크스는 다양한 방식과 형태로 형성될 수 있는데, 예를 들어 필라멘트상 코크스는 장비의 합금 표면에서 니켈과 철에 의한 표면 촉매 반응에 의해 형성될 수 있고, 비정질 코크스는 가스 상에서 형성될 수 있다.

[0044] 코크스 형성은, 공급물의 탄소 함량 중 일부가 형성되는 코크스로서 손실되기 때문에, 압력 강하 증가, 열 전달 장애 및 공급물 소비 증가로 인해 높은 생산 손실을 초래할 수 있다. 코크스 형성은 외부 튜브 표면의 지속적인 온도 상승을 야기하여 공정 선택성에 영향을 미치고 코크스 형성율을 더욱 높일 수 있다. 코크스 형성을 감소시키면 이러한 문제를 완화할 수 있다.

[0045] 형성된 코크스는 예를 들어 스팀 및 공기를 이용한 제어된 연소를 통해 탈코크스화 사이클에서 제거될 수 있다. 그러나, 이는, 특정 장비의 경우 탈코크스화 사이클을 열 분해와 동시에 수행할 수 없기 때문에, 비생산적인 가동 중지 시간으로 인한 생산 손실을 초래할 수 있다. 또한, 탈코크스화 사이클은 장비의 마모를 유발하고 열 분해기 로의 코일 수명을 단축시킬 수 있다. 코킹율이 감소하면, 탈코크스화 사이클들 간의 시간이 길어지고(장비의 가동 중지 시간이 감소) 탈코크스화 사이클의 빈도가 줄어들어 장비의 마모가 감소한다. 바람직하게는, 본 개시 내용의 열 분해 공급물은 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 15 몰% 내지 50 몰%, 더욱 바람직하게는 20 몰% 내지 45 몰%, 보다 바람직하게는 20 몰% 내지 40 몰%, 보다 더 바람직하게는 20 몰% 내지 35 몰%, 예를 들어 20 몰% 내지 30 몰%의 프로페인을 포함한다. 열 분해 공급물 중의 프로페인의 이러한 양은 우수한 프로페인 전환율, 에틸렌에 대한 우수한 선택성을 제공하고, 낮은 코킹율 및 우수한 공정 경제성에 기여한다.

[0046] 바람직하게는, 본 개시 내용의 열 분해 공급물에서, 분자 수소의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 비율은 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 0.10 내지 2.2 범위, 보다 바람직하게는 0.18 내지 2.2 범위, 보다 더 바람직하게는 0.18 내지 2.0 범위 내이다. 이러한 프로페인 대 H<sub>2</sub> 비율은 코킹율을 제어하면서 공정 경제성을 향상시킨다. 프로페인 대 H<sub>2</sub> 비율이 하한에 있거나 또는 하한보다 약간 높으면 코크스 제어(코킹율이 감소)되는 반면, 프로페인 대 H<sub>2</sub> 비율이 상한에 있거나 또는 그보다 약간 낮으면 공정 경제성이 향상된다. 바람직한 범위는 코킹율 제어(감소)와 바람직한 공정 경제성 보장 간에 바람직한 균형을 제공한다.

[0047] 특정 실시 예들에서, 열 분해 공급물은 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 5 몰% 내지 80 몰%의 H<sub>2</sub>를 포함한다. 열 분해 공급물 중의 H<sub>2</sub>의 이러한 몰%는, H<sub>2</sub> 함량이 없거나 낮은 공급물에 비해 코킹율을 감소시키면서도 산업 규모에서 합리적인 공정 경제성을 제공한다. 이 범위 내에서, 열 분해 공급물의 H<sub>2</sub> 함량이 높을수록 코킹률이 낮아지고, 열 분해 공급물의 H<sub>2</sub> 함량이 낮을수록 전반적인 공정 경제성이 향상되는 것으로 발견되었다. 바람직하게는, 열 분해 공급물은 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 10 몰% 내지 80 몰%, 보다 바람직하게는 20 몰% 내지 75 몰%, 보다 더 바람직하게는 30 몰% 내지 70 몰%의 H<sub>2</sub>를 포함한다. 바람직한 범위는 코킹율을 감소시키고 우수한 공정 경제성을 제공하는 것 사이의 균형을 제공한다.

[0048] 특정 실시 예들에서, 열 분해 공급물은 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 0 몰% 내지 10 몰%, 바람직하게는 0 몰% 내지 6 몰%, 보다 바람직하게는 0 몰% 내지 4 몰%의 에테인을 포함한다. 놀랍게도, 본 방법은 열 분해 공급물이 에테인 함량을 갖지 않거나 단지 적은 양의 에테인을 포함하는 경우에도 에틸렌 형성에 유리하다는 것이 밝혀졌다.

- [0049] 특정 실시 예들에서, 열 분해 공급물은 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 적어도 C4의 탄소수를 갖는 탄화수소를 0 몰% 내지 8 몰%, 바람직하게는 1 몰% 내지 8 몰%, 보다 바람직하게는 2 몰% 내지 8 몰% 포함한다. 8 몰% 이하의 C4+ 탄화수소 함량은, 더 많은 양의 C4+ 탄화수소를 갖는 유사한 공급물에 비해, 열 분해 조건이 최적화되기 쉬운 보다 균일한 열 분해 공급물을 제공한다. 또한, 열 분해 공정에서 C4+ 탄화수소의 응축 위험(예를 들어, 코크스 형성 증가)은 C4+ 함량이 더 높은 열 분해 공급물에 비해 낮다. 그러나, 일부 C4+ 탄화수소의 존재는 열 분해에서 에틸렌 수율을 증가시키는 데 유익하다. 예를 들어 순수 프로페인의 열 분해 공급물에 비해, 열 분해 공급물이 일부 C4+ 탄화수소를 함유하는 경우 열 분해에서의 에틸렌 생산이 향상된다.
- [0050] 열 분해에서는, 열 분해 공정 동안 열 분해 공급물이 기화되어 가스상으로 유지되는 것이 중요하다. C5+ 및 C6+ 화합물들은 (더 가벼운 종들에 비해) 응축되기 쉽기 때문에 코크스 형성 증가와 같은 문제를 일으킬 수 있다. 따라서, 열 분해 공급물 중의 C5+ 및 C6+ 화합물들의 양을 제어하는 것이 유익하다. 전형적으로, C6+ 탄화수소의 양을 감소시키는 것이 C5 탄화수소의 양을 감소시키는 것에 비해 더 용이하다.
- [0051] 바람직하게는, 본 개시 내용의 열 분해 공급물은 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 적어도 C5의 탄소수를 갖는 탄화수소(C5+ 탄화수소)를 0 몰% 내지 8 몰%, 바람직하게는 0 몰% 내지 6 몰%, 보다 바람직하게는 0 몰% 내지 4 몰% 포함한다. 이는 열 분해 동안 공급물의 일부의 응축 위험을 낮추고 공정 조건의 최적화를 용이하게 하는 보다 균일한 열 분해 공급물 조성을 제공한다.
- [0052] 특정 실시 예들에서, 열 분해 공급물에서 분자 수소의 몰% 양(열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 함)에 대한 적어도 C2의 탄소수를 갖는 탄화수소의 몰% 양(열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 함)의 비율은 0.10 내지 2.5 범위 내, 바람직하게는 0.10 내지 2.2 범위 내, 보다 바람직하게는 0.18 내지 2.2 범위 내, 보다 더 바람직하게는 0.18 내지 2.0 범위 내이다. 열 분해 공급물 중의 적어도 C2의 탄소수를 갖는 탄화수소(프로페인, 선택적인 에테인 및 선택적인 C4+ 탄화수소를 포함)의 총 함량은 공급물 중의 가치 있는 탄화수소의 총 함량으로서 간주될 수 있는데, 이는 이들 중으로부터 원하는 에틸렌(및 프로필렌)이 열 분해 시에 형성되기 때문이다. H<sub>2</sub>의 중량% 양에 대한 적어도 C2의 탄소수를 갖는 탄화수소의 몰% 양의 비율의 이러한 범위는, 이 범위가 실행 가능한 공정 경제성을 제공하면서도 C2+ 탄화수소가 올레핀으로 분해될 때 C2+ 탄화수소와 상호작용하기에 충분한 H<sub>2</sub>를 제공한다는 점에서 유용하다.
- [0053] 열 분해 공급물은 메테인, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S와 같은 가스상 불순물을 포함할 수 있다. 특정 실시 예들에서, 열 분해 공급물 중의 메테인, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S의 몰% 양의 합은, 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 0 몰% 내지 15 몰% 범위 또는 0.1 몰% 내지 15 몰% 범위, 바람직하게는 0 몰% 내지 10 몰% 범위 또는 0.1 몰% 내지 10 몰% 범위, 보다 바람직하게는 0 몰% 내지 8 몰% 범위 또는 0.1 몰% 내지 8 몰% 범위 내이다. 놀랍게도, 열 분해 공급물 중의 메테인, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S의 존재는, 열 분해 공정 및 열 분해 유출물의 생성물 분포에 예상보다 덜 해로운 것으로 밝혀졌다. 실제로, 본 개시 내용의 방법은 메테인, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S의 몰% 양의 합이 열 분해 공급물의 15 몰% 까지인 경우에도 양호하게 수행되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 불순물의 정제는 피할 수도 있고 덜 광범위할 수도 있기 때문에, 이것은 유익하다. 또한, 놀랍게도 적어도 CO<sub>2</sub> 및 메테인의 회석 효과로 인해 열 분해 공급물 중의 가치 있는 탄화수소(C2+ 탄화수소)의 목표 생성물(예를 들어, 에틸렌 및 프로필렌)로의 전환이 증가한다는 것이 밝혀졌다.
- [0054] 특정 실시 예들에서, 열 분해 공급물은 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 0 몰% 내지 2 몰%, 바람직하게는 0.2 몰% 내지 1.8 몰%의 CO를 포함한다. 본 발명의 방법은 그러한 양의 CO를 놀라울 정도로 잘 견딜 수 있으며, CO 정제의 필요성이 감소되거나 생략될 수 있다. 열 분해 공급물 중의 CO는 전형적으로 열 분해 유출물로 운반되고, 따라서 열 분해 공급물 중의 적은 양의 CO는 또한 열 분해 생성물로부터 CO를 정제할 필요성을 감소시키거나 생략시킬 수 있다. CO는 중합 촉매 독이기 때문에 특히 생성물이 중합 공정에서 출발 물질로서 이용되는 경우, 열 분해 생성물 중에 CO 양이 적은 것이 바람직하다.
- [0055] 바람직하게는, 본 개시 내용의 열 분해 공급물에서, 분자 수소(H<sub>2</sub>) 및 적어도 C2의 탄소수를 갖는 탄화수소(C2+ 탄화수소)의 몰% 양의 합은, 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 적어도 85몰%, 보다 바람직하게는 적어도 90몰%, 보다 더 바람직하게는 적어도 92몰%이다. 이러한 열 분해 공급물은 유익한 열 분해 생성물 분포 및 낮은 코킹율을 제공한다.
- [0056] 특정한 특히 바람직한 실시 예들에서, 열 분해 공급물 중의 분자 수소(H<sub>2</sub>), 탄소수 C2를 갖는 탄화수소(C2 탄화

수소), 탄소수 C3를 갖는 탄화수소(C3 탄화수소)의 몰% 양의 합은, 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로 적어도 85몰%, 바람직하게는 적어도 90몰%, 보다 바람직하게는 적어도 92몰%이다. 이러한 열 분해 공급물은 특히 유익한 열 분해 생성물 분포, 낮은 코킹율을 제공하고, 열 분해 공급물의 균일한 조성으로 인한 공정 조건의 최적화를 용이하게 한다.

[0057] 특정 바람직한 실시 예들에서, 열 분해 공급물은 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량을 기준으로, 10 몰% 내지 60 몰%의 프로페인, 0 몰% 내지 10 몰%의 에테인, 및 0 몰% 내지 8 몰%의 적어도 C4의 탄소수를 갖는 탄화수소를 포함하고, 열 분해 공급물에서 분자 수소의 몰% 양에 대한 프로페인의 몰% 양의 몰비는 0.10 내지 2.5 범위 내이고, 열 분해 공급물에서 분자 수소의 몰% 양에 대한 적어도 C2의 탄소수를 갖는 탄화수소의 몰% 양의 비율은 0.10 내지 2.5 범위 내이며, 메테인, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S의 몰% 양의 합은 0 몰% 내지 15 몰% 범위 내이다.

[0058] 몰%에서 중량%로의 환산 또는 중량%에서 몰%로의 환산은 단일 성분에 대해 단독으로 수행될 수 없고, 전체적으로 조성물을 고려해야 한다. 예를 들어, 조성물(열 분해 공급물)에서 C4+ 탄화수소와 같은 무거운 화합물의 양은 몰%에서 중량%로의 환산에 또는 중량%에서 몰%로의 환산에 유의하게 영향을 미친다.

[0059] 특정 실시 예들에서, 열 분해 공급물은 열 분해 공급물의 총 건조 중량을 기준으로 39.5 중량% 내지 97 중량%의 프로페인을 포함한다. 특정 실시 예들에서, 열 분해 공급물은 열 분해 공급물의 총 건조 중량을 기준으로 2중량% 내지 15중량%의 H<sub>2</sub>를 포함한다.

[0060] 예를 들어, 본 개시 내용의 열 분해 공급물은, 열 분해 공급물의 총 건조 중량을 기준으로 39.5 중량% 내지 97 중량%의 프로페인, 2 중량% 내지 15 중량%의 H<sub>2</sub>, 0 중량% 내지 18 중량%, 예를 들어 0 중량% 내지 10 중량%의 에테인, 0 중량% 내지 37 중량%, 예를 들어 0 중량% 내지 15 중량%의 적어도 C4의 탄소수를 갖는 탄화수소를 포함할 수 있으며, 열 분해 공급물에서 CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S의 중량% 양의 합은 0 중량% 내지 8 중량% 범위 내이다.

[0061] 바람직하게는, 본 개시 내용의 맥락에서, 열 분해 공급물은 재생 가능하거나 부분적으로 재생 가능한 열 분해 공급물이며, 여기서 생물기원(biogenic) 탄소 함량은 열 분해 공급물의 탄소의 총 중량(total weight of carbon; TC)을 기준으로 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 90 중량%, 보다 더 바람직하게는 약 100 중량%이다(EN 16640 (2017)). 재생 가능한 열 분해 공급물은 화석 공급물에 비해 환경적으로 더 지속 가능한 것으로 간주될 수 있다. 재생 가능하거나 부분적으로 재생 가능한 열 분해 공급물은 각각 재생 가능한 또는 부분적으로 열 분해 유출물을 생성하며, 재생 가능하거나 부분적으로 재생 가능한 열 분해 공급물은 일반적으로 화석으로부터의 것에 비해 환경적으로 더 지속 가능한 것으로 간주되는 재생 가능하거나 부분적으로 재생 가능한 조성물, 화합물 및 기타 생성물로 추가 처리될 수 있다. 바람직하게는, 열 분해 유출물의 생물기원 탄소 함량은 열 분해 유출물의 탄소의 총 중량(TC)을 기준으로 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 90 중량%, 보다 더 바람직하게는 약 100 중량%이다(EN 16640 (2017)).

[0062] 특정 실시 예들에서, 열 분해 공급물의 적어도 일부는 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리의 가스 부산물로서, 선택적으로 가스 부산물을 정제 처리에 적용한 이후에, 얻어진다. 본 명세서에서 사용되는 가스 부산물은 NTP(normal temperature and pressure(정상 온도 및 압력), 즉 20° C 및 1기압(101.325kPa)의 절대 압력) 및 물에서 가스인 화합물의 조성물을 의미한다.

[0063] 특정 실시 예들에서, 열 분해 공급물은 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리의 가스 부산물(선택적으로 가스 부산물을 정제에 적용한 이후의 가스 부산물), 및 본질적으로 프로페인 및/또는 뷰테인으로 구성된 상업적으로 이용 가능한 화석 가스, 예를 들어 화석 LPG, 또는 종래의 화석 정제소로부터의 임의의 탄화수소 함유 가스 스트림(들)의 공동 공급물이며, 이 스트림(들)은 바람직하게는 적어도 50 중량%의 C2-C4 탄화수소, 예를 들어 유동 접촉 분해(fluid catalytic cracking; FCC) 또는 화석 오일 정제소의 수소첨가처리로부터의 가스 유출물(선택적인 정제 이후)을 포함한다.

[0064] 바람직하게는, 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리의 가스 부산물은 재생 가능한 오일 및/또는 지방과 같은 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리로부터의 수소첨가처리 유출물의 기-액 분리로부터의 가스 분획이다. 본 명세서에서 사용되는 가스 분획은 NTP(정상 온도 및 압력) 및 물에서 가스인 화합물을 포함하거나 본질적으로 이로 구성된다.

[0065] 바람직하게는, 본 개시 내용의 열 분해 공급물은 재생 가능한 오일 및/또는 지방과 같은 재생 가능한 산소 함유

탄화수소의 수소첨가처리로부터의 수소첨가처리 유출물의 기-액 분리로부터 가스 분획으로서 수득될 수 있거나 수득되며, 이 가스 분획은 적어도 부분적으로 정제 처리된 것이다. 바람직하게는, 정제 처리는 수소첨가처리 유출물의 기-액 분리로부터의 가스 분획으로부터 분자 수소(H<sub>2</sub>)를 분리하는 것을 적어도 포함한다. 분리된 H<sub>2</sub>는 회수되어 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리로 재순환될 수 있다. 가스 분획에 함유된 H<sub>2</sub>의 일부를 분리하고 재순환시키면 공정 경제성이 향상된다. 기타의 정제 처리는, H<sub>2</sub>S 와 같은 황 함유 화합물의 제거 및 선택적으로 예를 들어 아민 세척(아민 스크러버)에 의한 CO<sub>2</sub>의 제거를 포함할 수 있다.

[0066] 특정 실시 예들에서, 열 분해 공급물을 제공하는 단계는, 재생 가능한 산소 함유 탄화수소를 탈산소화 및 선택적으로 이성질체화를 포함하는 수소첨가처리에 적용하여 수소첨가처리 유출물을 수득하는 단계 - 재생 가능한 산소 함유 탄화수소는 바람직하게는 지방산, 지방산 에스터, 수지산, 수지산 에스터, 스테롤, 지방 알코올, 산소화 테르펜, 및 기타 재생 가능한 유기산, 케톤, 알코올 및 무수물 중 하나 이상을 포함함 -; 수소첨가처리 유출물로부터 가스 분획을 분리하는 단계; 및 선택적으로 가스 분획의 적어도 일부를 정제 처리에 적용한 이후에 그리고 선택적으로 화석 LPG와 같은 가스상 화석 공동 공급물과 혼합하여, 가스 분획을 열 분해 공급물로서 제공하는 단계;를 포함한다. 바람직하게는, 이성질체화는 수소첨가이성질체화이다. 바람직하게는, 수소첨가처리는 HDD를 포함하는 촉매적 수소첨가처리이다. 가스상 화석 공동 공급물은 본질적으로 프로페인 및/또는 뷰테인으로 구성된 상업적으로 이용 가능한 화석 가스, 예를 들어 화석 LPG, 또는 종래의 화석 정제소로부터의 임의의 탄화수소 함유 가스 스트림(들)일 수 있으며, 이 스트림(들)은 바람직하게는 FCC 또는 화석 오일 정제소의 수소첨가처리로부터의 가스 유출물(선택적인 정제 이후)과 같은 적어도 50 중량%의 C2-C4 탄화수소를 포함한다.

[0067] 본 개시 내용의 방법의 이점은, 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리로부터 가스 부산물의 부가가치 이용을 제공할 수 있다는 것이다. 통상적으로, 이러한 가스 부산물은, 선택적으로 재순환 스트림의 분리 이후에, 연소되어 왔다. 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리로부터의 수소첨가처리 유출물의 기-액 분리로부터의 가스 분획의 조성은, 수소첨가처리 공정이 주요 생성물인 나프타, 디젤 또는 항공용 파라핀이 생성되도록 조정되는지 여부 및 원하는 이성질체화 정도에 관계없이 다소 일정하게 유지된다. 따라서, 본 방법은 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 광범위한 수소첨가처리 공정으로부터의 가스 부산물의 부가가치 이용을 제공할 수 있다. 또한, 본 방법은 다양한 파라핀 분획의 변화하는 시장 수요를 충족시키기 위해 수소첨가처리 공정을 조정하는 유연성을 제한하지 않는다.

[0068] 재생 가능한 산소 함유 탄화수소는 생물학적 산소 함유 탄화수소, 바이오-기반 산소 함유 탄화수소, 또는 생물기원 산소 함유 탄화수소로도 지칭될 수도 있다. 바람직하게는, 재생 가능한 산소 함유 탄화수소 중 생물기원 탄소 함량은 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 탄소의 총 중량(TC)을 기준으로 적어도 90 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 95 중량%, 보다 더 바람직하게는 약 100 중량%이다(EN 16640 (2017)). 전형적으로, 원유 기반 미네랄 오일과 같은 화석 자원으로부터 유도된 유기 화합물은 약 0 중량%의 생물기원 탄소 함량을 갖는다.

[0069] 대부분의 재생 가능한 원료는 높은 산소 함량을 갖는 재료를 포함한다. 재생 가능한 산소 함유 탄화수소는 유리(free) 또는 염(salt) 형태의 지방산; 모노-, 다이- 및 트라이-글리세라이드와 같은 지방산 에스터, 메틸 또는 에틸 에스터 등과 같은 알킬 에스터; 유리 또는 염 형태의 수지산; 알킬 에스터, 스테롤 에스터 등과 같은 수지산 에스터; 스테롤; 지방 알코올; 산소화 테르펜; 및 기타 재생 가능한 유기산, 케톤, 알코올 및 무수물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0070] 바람직하게는, 재생 가능한 산소 함유 탄화수소는 유채씨유, 카놀라유, 대두유, 코코넛유, 해바라기유, 팜유, 팜핵유, 땅콩유, 아마씨유, 참기름, 옥수수유, 양귀비씨유, 면실유, 두유, 톨유, 옥수수유, 피마자유, 자트로파유, 호호바유, 올리브유, 아마씨유, 카멜리나유, 홍화유, 바바수유, 브라시카 종 또는 아종의 종자유(예를 들어, 브라시카 카리나타 종자유, 브라시카 준세아 종자유, 브라시카 올레라시아 종자유, 브라시카 니그라 종자유, 브라시카 나푸스 종자유, 브라시카 라파 종자유, 브라시카 히르타 종자유 및 브라시카 알바 종자유), 및 쌀겨 오일과 같은 식물성 오일, 또는 팜 올레인, 팜 스테아린, 팜 지방산 증류물(palm fatty acid distillate; PFAD), 정제된 톨유, 톨유 지방산, 톨유 수지산, 증류된 톨유, 톨유 불검화물, 톨유 피치(tall oil pitch; TOP) 및 식물성 폐식용유와 같은 전술한 식물성 오일의 분획 또는 잔류물; 우지, 돼지 기름, 황색 그리스, 갈색 그리스, 어류 지방, 가금류 지방 및 동물성 폐식용유와 같은 동물성 지방; 조류 지질, 곰팡이 지질 및 박테리아 지질과 같은 미생물 오일 중 하나 이상으로부터 유래되거나 유도된다.

[0071] 선택적으로, 산소 함유 탄화수소로부터 유래되거나 유도되는 식물성 오일, 동물성 지방 및/또는 미생물 오일은, 예를 들어 이들 오일 및/또는 지방으로부터 불순물, 바람직하게는 S, N 및/또는 P 및/또는 금속 함유 불순물을

제거하기 위한 사전 처리에 적용되었을 수 있다. 특정 실시 예들에서, 전처리는 세척, 탈검, 표백, 증류, 분획화, 렌더링, 열 처리, 증발, 여과, 흡착, 수소첨가탈산소화, 원심분리, 침전, 글리세라이드의 가수분해/에스터교환, 및/또는 부분적 또는 완전한 수소화 중 하나 이상을 포함한다.

[0072] 재생 가능한 오일 및/또는 지방으로부터 유래된 재생 가능한 산소 함유 탄화수소는 전형적으로 C10-C24 지방산 및 이의 유도체를 포함하며, 지방산의 에스터, 글리세라이드, 즉 지방산의 글리세롤 에스터를 포함한다. 글리세라이드는 구체적으로 모노글리세라이드, 다이글리세라이드 및 트라이글리세라이드를 포함할 수 있다. 선택적으로, 재생 가능한 산소 함유 탄화수소는 폐식용유, 유리 지방산, 팜유 부산물 또는 공정 사이드 스트림, 슬러지, 식물성 오일 처리로부터의 사이드 스트림 또는 이들의 조합과 같은 재활용 가능한 폐기물 및/또는 재활용 가능한 잔류물로부터 적어도 부분적으로 유도되거나 얻어질 수 있다.

[0073] 화석 오일 정제소의 수소첨가처리 유출물로부터 분리된 가스 스트림(들)에 비해, 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리로부터의 수소첨가처리 유출물의 기-액 분리로부터의 가스 분획은 전형적으로 더 많은 CO<sub>2</sub>, 더 적은 방향족, 더 많은 CO, 더 많은 프로페인, 및 더 많은 H<sub>2</sub>O를 함유한다.

[0074] 프로페인 및 H<sub>2</sub>는 전형적으로 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리로부터의 수소첨가처리 유출물에 존재하고 기-액 분리에서 가스 분획에 남는다. 프로페인 및 H<sub>2</sub>는 가스 분획의 주성분일 수 있다. 수소첨가처리 유출물 중의 프로페인은 주로 트라이글리세라이드 함유 지방 공급원료의 글리세롤 백분으로부터 유래되지만, 일부 프로페인은 수소첨가처리에서 발생하는 분해 반응을 통해 형성될 수도 있다. H<sub>2</sub>는 미반응 수소첨가처리 시약으로서 수소첨가처리 유출물로 운송된다.

[0075] 일반적으로 기-액 분리에서 가스 분획에 남는 수소첨가처리 유출물 중의 다른 종에는 에테인, 가스 불순물, 예를 들어 메테인, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S, 및 비교적 적은 양의 C4+ 탄화수소, 주로 C4-C6 탄화수소, 특히 뷰테인이 포함된다. 또한, 재생 가능한 산소 함유 화합물의 수소첨가처리에서 종종 발생하는 수소첨가탈산소화 반응으로부터 주로 유래하는 H<sub>2</sub>O는 가스 분획에 남거나, H<sub>2</sub>O는 기-액 분리에서 제거될 수 있다. 또한, 기-액 분리에서 NH<sub>3</sub>가 제거될 수 있다.

[0076] 수소첨가처리 유출물의 가스 분획은 최대 10 중량%의 에테인을 함유할 수 있다. 더 많은 양의 에테인이 존재하는 것은 수소첨가처리 동안 과도하고 바람직하지 않은 과잉분해의 징후일 수 있다.

[0077] 메테인, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S와 같은 종은 수소첨가처리 유출물의 가스 분획의 전형적인 불순물(가스 불순물)이다. 지방 공급원료와 같은 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리 동안 H<sub>2</sub>S는 수소첨가탈황화 반응으로부터 주로 유래되고, NH<sub>3</sub>는 탈질소화 반응으로부터 주로 유래되고, CO 및 CO<sub>2</sub>는 탈카복실화/탈카보닐화 반응으로부터 주로 유래된다. 메테인은 분해 반응에 의해 수소첨가처리에서 생성될 수 있는데, 분해 반응은 가능한 수소첨가분해 단계 동안뿐만 아니라 수소첨가탈산소화 및 수소첨가이성질체화 및 분해를 목표로 하지 않는 유사한 수소첨가처리 단계와 관련하여서도 발생할 수 있다.

[0078] 본 개시 내용의 방법의 이점은, 본 개시 내용에 따른 열 분해 공급물로서 가스 분획을 이용하기 위해, 전형적으로 불순물로 간주되는 이들 중(메테인, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S)이 수소첨가처리 유출물의 가스 분획으로부터 제거될 필요가 없을 수 있다는 것이다. 본 방법은 이러한 불순물(메테인, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S)을 열 분해 공급물의 물질의 총 건조량의 15 몰%까지 허용한다. 놀랍게도, 열 분해 공급물 중의 이러한 불순물의 존재조차, 적어도 CO<sub>2</sub> 및 메테인이 열 분해 공급물 중의 프로페인의 함량을 희석시켜 열 분해 동안 프로페인 전환율을 향상시킬 수 있다는 점에서 유익하다.

[0079] 산소 함유 탄화수소에 적용되는 수소첨가처리는 본 개시 내용의 맥락에서 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 탈산소화 및/또는 이성질체화 반응을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 수소첨가처리는 적어도 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 탈산소화 반응, 바람직하게는 적어도 수소첨가탈산소화 반응을 포함한다.

[0080] 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리는, 분자 수소 및 촉매의 존재 하에서 성분들이 분자 전환을 겪거나, 분자 수소가 다른 성분과 반응하는, 다양한 반응을 포함할 수 있다. 이 반응은 수소화, 수소첨가탈산소화, 수소첨가탈황화, 수소첨가탈질소화, 수소첨가탈금속화, 수소첨가분해, 수소첨가폴리싱, 수소첨가이성질체화 및 수소첨가탈방향족화를 포함할 수 있지만 이에 국한되지는 않는다.

- [0081] 본 명세서에서 탈산소화는 수소첨가탈산소화, 탈카복실화 및/또는 탈카보닐화에 의해 산소 함유 탄화수소로부터 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 및/또는 CO로서 산소를 제거하는 것을 의미한다. 바람직하게는, 수소첨가처리는 수소첨가탈산소화(hydrodeoxygenation; HDO) 반응에 의한 탈산소화 및 선택적으로 수소첨가이성질체화 반응에 의한 이성질체화를 포함한다. 본 명세서에서 수소첨가탈산소화는 탄화수소를 얻기 위해 촉매의 영향 하에서 분자 수소에 의해 산소 함유 탄화수소로부터 H<sub>2</sub>O로서 산소를 제거하는 것을 의미하고, 수소첨가이성질체화는 HDO와 동일하거나 상이할 수 있는 촉매의 영향 하에서 분자 수소에 의해 탄화수소에 분지들(branches)을 형성하는 것을 의미한다.
- [0082] 수소첨가처리가 탈산소화 및 이성질체화를 포함하는 실시 예들에서, 탈산소화 반응 및 이성질체화 반응은 동일 또는 후속 촉매층에서 탈산소화 및 이성질체화 반응을 수행하는 단일 반응기 또는 별도의 반응기들에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 수소첨가처리의 탈산소화 및 이성질체화 반응은 동일한 반응기에서 또는 별도의 반응기들에서, 바람직하게는 별도의 반응기들에서 후속 촉매층에서 별도의 탈산소화 및 이성질체화 단계에서 수행된다.
- [0083] 지방산 및/또는 지방산 유도체와 같은 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가탈산소화 및 이성질체화에 적합한 반응 조건 및 촉매가 공지되어 있다. 이러한 공정의 예는 WO 2015/101837 A2 단락 [0032]-[0037], FI100248 예 1-3, EP 1741768 A1 단락 [0038]-[0070], 특히 단락 [0056]-[0070] 및 예 1-6, 및 EP 2141217 A1 단락 [0055]-[0093], 특히 단락 [0071]-[0093] 및 예 1에 제시되어 있다. 또한, 다른 방법들이 채용될 수 있으며, 특히 다른 BTL(Biomass-To-Liquid) 방법이 선택될 수 있다.
- [0084] 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가탈산소화는 바람직하게는 1 MPa 내지 20 MPa 범위, 바람직하게는 1 MPa 내지 15 MPa 범위, 보다 바람직하게는 3 MPa 내지 10 MPa 범위로부터 선택되는 압력(총 압력), 및 200 내지 500 ° C, 바람직하게는 280 내지 400 ° C로부터 선택되는 온도, 및 선택적으로 0.1 내지 10 h<sup>-1</sup> (v/v) 범위로부터 선택되는 공급 속도(액체 시간당 공간 속도)에서 수행된다.
- [0085] 수소첨가탈산소화는 주기율표 VIII족 및/또는 VIB족의 금속(들)을 함유하는 공지의 수소첨가탈산소화 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다. 촉매는 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 비정질 탄소, 분자체(molecular sieve)(들) 또는 이들의 조합과 같은 임의의 적합한 담체 상에 담지될 수 있다. 바람직하게는, 수소첨가탈산소화 촉매는 담지된 Pd, Pt, Ni 또는 NiW 촉매, 또는 담지된 Mo 함유 촉매, 예를 들어 NiMo 또는 CoMo 촉매이고, 여기서 담체는 알루미늄 및/또는 실리카, 또는 이들 촉매의 조합이다. 전형적으로, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및/또는 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 이용된다. 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가탈산소화(HDO)는 바람직하게는 수소 가스(H<sub>2</sub>)의 존재 하에 황화 NiMo 또는 황화 CoMo 촉매의 존재 하에 수행된다. HDO는 1 MPa 내지 20 MPa 범위로부터 선택되는 수소 압력, 200 ° C 내지 400 ° C 범위로부터 선택되는 온도, 및 0.2 h<sup>-1</sup> 내지 10 h<sup>-1</sup> (v/v) 범위로부터 선택되는 액체 시간당 공간 속도 하에서 수행될 수 있다.
- [0086] 황화 촉매를 사용하면, 황을 가스상에 첨가하거나 재생 가능한 산소 함유 탄화수소와 혼합된 황 함유 미네랄 오일을 갖는 공급원료를 이용함으로써, 촉매의 황화 상태가 HDO 단계 동안 유지될 수 있다. 수소첨가탈산소화에 적용되는 총 공급원료의 황 함량은 예를 들어 50 wppm(중량ppm) 내지 20 000 wppm 범위 내, 바람직하게는 100 wppm 내지 1000 wppm 범위 내일 수 있다.
- [0087] 수소첨가탈산소화를 위한 효과적인 조건은 지방산 또는 지방산 유도체와 같은 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 산소 함량을 20 중량% 미만까지, 예를 들어 0.5 중량% 미만 또는 0.2 중량% 미만까지 감소시킬 수 있다.
- [0088] 선택적인 이성질체화는 특별히 제한되지 않으며, 이성질체화 반응을 초래하는 임의의 적합한 접근법이 이용될 수 있다. 그러나, 촉매적 수소첨가이성질체화 처리가 선호된다. 이성질체화 처리는 바람직하게는 200° C 내지 500° C, 바람직하게는 280° C 내지 400° C, 예를 들어 300° C 내지 350° C 범위로부터 선택되는 온도, 및 1MPa 내지 15MPa, 바람직하게는 3MPa 내지 10MPa의 범위로부터 선택되는 압력(총 압력)에서 수행된다.
- [0089] 이성질체화 처리는 공지된 이성질체화 촉매, 예를 들어 담체 및 주기율표 VIII족으로부터 선택되는 금속 및/또는 분자체를 함유하는 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다. 바람직하게는, 이성질체화 촉매는 SAPO-11 또는 SAPO-41 또는 ZSM-22 또는 ZSM-23 또는 페리에라이트(ferrierite) 및 Pt, Pd 또는 Ni와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 SiO<sub>2</sub>를 함유하는 촉매이다. 전형적인 이성질체화 촉매는 예를 들어, Pt/SAPO-11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZSM-23/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및/또는 Pt/SAPO-11/SiO<sub>2</sub>이다. 촉매는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 이성질체화 처리 동안의 촉매 열화는

이성질체화 처리에서 분자 수소의 존재에 의해 감소될 수 있다. 특정 바람직한 실시 예에서, 이성질체화 촉매는 분자 수소와 조합되어 이용되는 Pt-SAPO 및/또는 Pt-ZSM 촉매와 같은 귀금속 이작용성 촉매이다.

- [0090] 이성질체화 반응은 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 탈산소화를 통해 얻어지는 n-파라핀의 적어도 일부를 이성질체화하는 역할을 한다. 이성질체화는 정제 단계 및/또는 분획화 단계와 같은 중간 단계를 포함할 수 있다. 탈산소화 및 이성질체화 반응은 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있다.
- [0091] 특정 실시 예들에서, 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리는 단일 촉매를 이용하여 동일한 촉매층 상에서 단일 단계로 재생 가능한 산소 함유 탄화수소를 수소첨가탈산소화 및 수소첨가이성질체화 반응에 적용하는 것을 포함하며, 이 결합된 단계를 위한 단일 촉매는, 예를 들어 NiW, 또는 Pt 촉매, 예를 들어 담체 상의 Mo 촉매, 예를 들어 알루미늄 상의 NiMo와의 혼합물 중의 Pt/SAPO이다.
- [0092] 수소첨가처리가 탈산소화 및 이성질체화를 포함하고 탈산소화 및 이성질체화가 순차적으로 수행되는 실시 예들에서, 탈산소화 이후에 이성질체화가 수행된다.
- [0093] 산소 함유 탄화수소를 수소첨가처리에 적용한 이후, 수소첨가처리 유출물은 가스 분획 및 액체 분획으로 분획화된다. 수소첨가처리 유출물로부터 가스 분획을 분리하는 것은, 수소첨가처리 유출물로부터 물 및 가스 화합물(NTP에서 가스임)을 분리하는 것을 포함하거나 본질적으로 이로 구성될 수 있다. 본 명세서에서 가스 화합물(NTP)은 정상 온도 및 압력 하에서, 즉 20 ° C 및 1 atm(101.325 kPa)의 절대 압력 하에서 가스 형태인 화합물을 의미한다.
- [0094] 특정 실시 예들에서, 수소첨가처리 유출물로부터 가스 분획을 분리하는 것은 수소첨가처리 유출물을 기-액 분리에 적용함으로써 수행된다. 기-액 분리는 별도의 단계(예를 들어, 수소첨가처리 생성물이 수소첨가처리 반응기 또는 반응 구역을 떠난 이후)로서 수행되고/되거나 수소첨가처리 단계의 통합 단계로서, 예를 들어 수소첨가처리 반응기 또는 반응 구역 내에서 수행될 수 있다. 예를 들어 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가탈산소화 동안 형성된, 수소첨가처리 유출물에 함유된 대부분의 물은, 예를 들어 워터 부트(water boot)를 통해 기-액 분리 단계에서 수소첨가처리 유출물로부터 제거될 수 있다.
- [0095] 특정 실시 예들에서, 기-액 분리는 0° C 내지 500° C, 예를 들어 15° C 내지 300° C, 또는 15° C 내지 150° C, 바람직하게는 15° C 내지 65° C, 예를 들어 20° C 내지 60° C 범위로부터 선택되는 온도, 및 바람직하게는 수소첨가처리와 동일한 압력에서 수행된다. 일반적으로, 기-액 분리 단계에서의 압력은 0.1 내지 20 MPa, 바람직하게는 1 내지 10 MPa, 또는 3 내지 7 MPa 범위 내일 수 있다.
- [0096] 바람직하게는, 수소첨가처리 유출물의 가스 분획의 적어도 일부는 정제 처리에 적용된다. 바람직하게는, 정제 처리는 적어도 가스 분획으로부터 분자 수소(H<sub>2</sub>)를 분리하는 것을 포함한다. 정제 처리는 황 함유 화합물, 바람직하게는 H<sub>2</sub>S, 및 선택적으로 CO<sub>2</sub>의 제거를 포함할 수도 있다.
- [0097] 특정 실시 예들에서, 정제 처리는 가스 분획의 적어도 일부를 정제 처리에 적용하여 적어도 H<sub>2</sub>S 및 선택적으로 CO<sub>2</sub>를 제거하여 H<sub>2</sub>S 및 선택적으로 CO<sub>2</sub>가 고갈된 가스 스트림을 얻고, H<sub>2</sub>S 및 선택적으로 CO<sub>2</sub>가 고갈된 가스 스트림을 H<sub>2</sub> 분리 및 선택적으로 건조에 적용하는 것을 포함한다. H<sub>2</sub>S 및 선택적으로 CO<sub>2</sub>가 고갈된 가스 스트림은, 적어도 H<sub>2</sub>S 및 선택적으로 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위해 정제 처리에 적용된 가스 분획의 일부보다, 더 적은 H<sub>2</sub>S 및 선택적으로 더 적은 CO<sub>2</sub>를 함유한다. 즉, 반드시 전부는 아니지만 적어도 일부의 H<sub>2</sub>S 및 선택적으로 CO<sub>2</sub>는, 적어도 H<sub>2</sub>S 및 선택적으로 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위한 정제 처리에서 제거된다.
- [0098] 바람직하게는, 적어도 H<sub>2</sub>S를 제거하기 위한 정제 처리는 아민 스크러빙이거나 아민 스크러빙을 포함한다. H<sub>2</sub>S가 고갈된 가스 스트림은 특정 실시 예들에서 H<sub>2</sub>S를 최대 50 중량ppm, 바람직하게는 최대 10 중량ppm, 보다 바람직하게는 최대 5 중량ppm, 보다 더 바람직하게는 최대 1 중량ppm 포함할 수 있다. CO<sub>2</sub>가 가스 획 또는 그 일부로부터 제거되는 경우, CO<sub>2</sub>가 고갈된 가스 스트림은 최대 50 000 중량ppm, 바람직하게는 최대 5 000 중량ppm, 보다 바람직하게는 최대 500 중량ppm, 보다 더 바람직하게는 최대 100 중량ppm의 CO<sub>2</sub>를 포함할 수 있다. 예를 들어, 아민 스크러빙은 가스 분획으로부터 (H<sub>2</sub>S 이외에도) CO<sub>2</sub>를 제거할 수 있다. 가스 분획의 적어도 일부를 정제 처리에 적용하는 것이 H<sub>2</sub>S 및 선택적으로 CO<sub>2</sub>를 제거하는 것을 포함하는 실시 예들에서, 이 단계는 H<sub>2</sub> 분리 이전에 수행된다.

- [0099] 가스 분획으로부터 분자 H<sub>2</sub>를 분리하는 것은 바람직하게는 막 분리 기술, 바람직하게는 선택적 막 분리를 이용하여 가스 분획의 적어도 일부로부터 H<sub>2</sub>를 분리하는 것을 포함한다. 그러나, H<sub>2</sub> (그리고 선택적으로 동시에 다른 가스 성분들)를 분리하기 위한 다른 방법들은 극저온 증류 또는 스윙 흡착(swing adsorption)과 같은 임의의 다른 적합한 방법을 이용하여 달성될 수 있다.
- [0100] 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리 설비에서, 일반적으로 수소첨가처리 유출물의 가스 분획으로부터 대부분의 H<sub>2</sub>를 회수하고 회수된 H<sub>2</sub>를 수소첨가처리로 재순환시키는 것이 바람직하다. 가스 분획은, 가스 분획의 물질의 총 건조량을 기준으로 5 몰% 내지 80 몰%, 바람직하게는 10 몰% 내지 80 몰%, 보다 바람직하게는 20 몰% 내지 75 몰%, 보다 더 바람직하게는 30 몰% 내지 70 몰%의 H<sub>2</sub>를 포함할 수 있다. 예를 들어, 가스 분획은 가스 분획의 총 건조 중량을 기준으로 2 중량% 내지 15 중량%의 H<sub>2</sub>를 포함할 수 있다.
- [0101] 막 분리 공정에 이용되는 막은 H<sub>2</sub>를 선택적으로 투과시킨다는 점에서 바람직하게는 수소 선택적이다. 막은 공급측과 투과측을 가지며, H<sub>2</sub> 농후 가스는 투과물로서 회수된다.
- [0102] 당업계에는 다양한 수소 투과성 막이 공지되어 있으며, 이들 막들 중 일부는 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리아미이드, 셀룰로스 아세테이트, 제올라이트 또는 팔라듐과 같이 막 과학 분야에서 잘 알려진 고분자, 세라믹 또는 금속 재료를 기반으로 한다. 막은 다양한 형상 및 크기를 가질 수 있는데, 예를 들어 나선형 감긴 막, 중공 섬유 막, 튜브 막 또는 플레이트 막의 형태일 수 있다. 예를 들어 프로페인에 대한 H<sub>2</sub>의 실제 선택도는, 막이 만들어지는 재료뿐만 아니라 공급측 및 투과측의 온도 및 압력을 각각 포함하는 공정 조건에 따라 달라진다.
- [0103] 막형단 투과를 위한 원동력은 투과측보다 더 높은 공급측에서의 압력에 의해 제공된다. 예를 들어, 공급측 압력은 1 MPa 이상, 예를 들어 2 MPa 이상, 또는 3 MPa 이상, 또는 4 MPa 이상, 또는 5 MPa 이상의 압력을 포함할 수 있고, 투과측 압력은 공급측 압력보다 적어도 0.1 MPa 낮은 압력, 예를 들어 적어도 0.5 MPa 낮은 압력, 또는 적어도 1 MPa 낮은 압력, 또는 적어도 2 MPa 낮은 압력, 또는 적어도 3 MPa 낮은 압력을 포함할 수 있다.
- [0104] 바람직하게는, 막 분리 기술에 사용되는 막은 프로페인보다 H<sub>2</sub>에 대해 선택적이다(분자 수소의 대부분을 투과시키고 프로페인의 대부분을 거부함). 막이 프로페인보다 H<sub>2</sub>에 대해 선택적인 실시 예들에서, 프로페인 농후 가스(막 분리 이전의 프로페인 함량에 비해)는 막 잔류물로서 얻어진다. 이 잔류물은, 선택적으로 추가 정제 이후에 그리고 선택적으로 공동 공급물과 함께, 열 분해에 공급된다. 막 분리를 위한 막 재료 및 조건은 바람직하게는, 막이 프로페인보다 순수 성분 투과율(vol/vol)로서 측정된 적어도 5, 예를 들어 적어도 10, 적어도 20, 적어도 30, 적어도 50, 또는 적어도 60의 H<sub>2</sub>에 대한 선택성을 나타내도록, 선택된다.
- [0105] 가스 분획에 존재하는 경우, 프로페인 이외의 CO 및 탄화수소(메테인, 에테인 및/또는 C<sub>4</sub>+ 탄화수소)도 프로페인과 함께 거부될 수 있으며, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 및 NH<sub>3</sub>는 막 분리의 막 유형 및 조건, 예를 들어 온도 및 압력에 따라 거부되거나 부분적으로 거부될 수 있다. 즉, 가스 분획에 존재하는 경우, 프로페인 이외의 CO 및 탄화수소, 그리고 가능하게는 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S는 프로페인과 함께 잔류물에 남는다.
- [0106] 특정 실시 예들에서, 정제 처리는 건조를 포함한다. 건조는 H<sub>2</sub> 분리 이전에 또는 이후에 수행될 수 있다. 바람직하게는, 건조는 H<sub>2</sub> 분리 이후에 수행된다. 건조는 통상적으로 공지된 임의의 화학적 및/또는 물리적 방법, 예를 들어 물 흡수제 및/또는 흡착제를 이용하여 달성될 수 있다. 특히 바람직한 일 실시 예는 분자체 탈수층을 이용한 건조를 포함한다.
- [0107] 특정 실시 예들에서, 본 개시 내용의 방법은 극저온 증류 없이 수행되며, 특히 정제 처리는 극저온 증류 단계를 포함하지 않거나 극저온 증류 단계 없이 수행된다.
- [0108] 본 개시 내용은 과도한 정제 단계 없이 재생 가능한 산소 함유 탄화수소의 수소첨가처리로부터의 가스 사이드 스트림으로부터 가치 있는 화학물질을 생산하는 간단한 방법을 제공한다. 원하는 프로페인 대 H<sub>2</sub> 비율(몰%/몰%)을 포함하는 열 분해 공급물의 원하는 조성은, 상이한 수소첨가처리 유출물로부터의 프로페인 및 수소 함유 가스 분획을 조합하고/하거나 선택적인 정제 처리를 조정하고/하거나 화석 LPG와 같은 적합한 가스 조성물과 혼합함으로써 얻어질 수 있다.
- [0109] 수소첨가처리가 탈산소화 및 이성질체화를 포함하고 탈산소화 및 이성질체화가 별도의 반응기들에서 수행되는

특정 실시 예들에서, 수소첨가처리 유출물로부터 가스 분획을 분리하는 것은 탈산소화 유출물 및 이성질체화 유출물에 대해 별도로 수행될 수 있다. 이후, 탈산소화 유출물 및 이성질체화 유출물의 가스 분획들은, 선택적으로 적어도 탈산소화 유출물의 가스 분획을 정제 처리에 적용한 이후에, 조합될 수 있으며, 정제 처리는 바람직하게는 적어도 H<sub>2</sub>의 분리를 포함한다.

- [0110] 수소첨가처리 유출물로부터 가스 분획을 분리하는 것이 탈산소화 유출물 대해 그리고 이성질체화 유출물에 대해 별도로 수행되는 특정 실시 예들에서, 이성질체화 유출물의 가스 분획은 (분획) 종류에 의해 이성질체화 유출물의 액체 분획으로부터 분리된다. 이성질체화 유출물의 가스 분획은 디젤 안정화 공정의 오버헤드(overhead) 생성물로서 분리될 수 있다. 특정 실시 예들에서, 이성질체화 유출물의 가스 분획은 정제 처리에 적용됨이 없이 열 분해에 공급되며, 바람직하게는 선택적으로 탈산소화 유출물의 정제된 가스 분획 및 선택적으로 가스상 화석 공동 공급물과의 공동 공급물로서 공급된다.
- [0111] 특정 실시 예들에서, 선택적으로 정제 처리에 적용된, 탈산소화 유출물의 가스 분획은 공동 공급물 없이 열 분해에 공급된다. 즉, 특정 실시 예들에서, 선택적으로 정제 처리에 적용된, 탈산소화 유출물의 가스 분획은 열 분해 공급물이다. 다른 특정 실시 예들에서, 선택적으로 정제 처리에 적용된, 탈산소화 유출물의 가스 분획은 가스상 화석 공동 공급물과 같은 다른 탄화수소와의 공동 공급물로서 열 분해에 공급된다.
- [0112] 임의의 통상적인 열 분해 회석제가 본 개시 내용의 열 분해 공정에 사용될 수 있다. 이러한 열 분해 회석제의 예는 스팀, 분자 질소(N<sub>2</sub>), 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 열 분해 공급물의 회석은 열 분해 코일의 탄화수소 분압을 낮추고, 에틸렌 및 프로필렌과 같은 1차 반응 생성물의 형성을 유리하게 한다. 회석은 또한, 열 분해 코일 상의 코크스 침착을 감소시킨다. 바람직하게는, 열 분해는 스팀 분해이며, 즉 열 분해 회석제는 스팀이다.
- [0113] 바람직하게는, 본 개시 내용의 맥락에서, 열 분해는 (고체) 촉매의 존재 없이 수행되고/되거나 열 분해는 스팀 분해이다.
- [0114] 임의의 통상적인 열 분해 첨가제는 본 개시 내용의 열 분해 공급물에 첨가되거나, 또는 본 개시 내용의 열 분해 공급물과 함께 열 분해로에 공동 공급될 수 있다. 이러한 통상적인 열 분해 첨가제의 예는 다이메틸 다이설파이드(dimethyl disulfide; DMS), 또는 카본 다이설파이드(CS<sub>2</sub>)와 같은 황 함유 중(황 첨가제)을 포함한다. DMS는 특히 바람직한 황 첨가제이다. 열 분해 공급물을 열 분해에 공급하기 이전에, 열 분해 공급물에 황 첨가제가 혼합될 수 있다. 선택적으로, 황 첨가제를 포함하는 회석제, 바람직하게는 스팀을 열 분해로에 주입함으로써 황 첨가제가 첨가될 수 있다.
- [0115] 본 개시 내용의 열 분해 공급물이 이미 코크스 형성을 감소시키기 때문에, 열 분해 공급물에 황을 첨가할 필요가 없거나, 또는 적은 양의 황 첨가제로도 충분할 수 있다. 낮은 황 함량의 이점은 분해 생성물, 특히 더 무거운 탄화수소 분획 또한 낮은 황 함량을 갖는다는 것이다. 전형적으로, 열 분해 유출물로부터 분리되거나 분획화된 더 무거운 탄화수소 분획(C5+ 탄화수소)은 광범위한 정제에 적용되지 않으며, 따라서 열 분해로부터 유래된 황은 이들 분획에 실질적으로 잔류한다. 열 분해로부터의 C5-C9 탄화수소는 연료 성분으로서 이용될 수 있다. 황 함량이 낮은 연료 또는 황이 없는 연료는 황 함량이 높은 연료 또는 연료 성분에 비해 연소 시 덜 유해한 배출물을 생성하기 때문에, 낮거나 매우 낮은 황 연료 및 연료 성분이 바람직하다.
- [0116] 본 개시 내용의 열 분해는 넓은 온도 범위로부터 선택되는 코일 배출구 온도(coil outlet temperature; COT)에서 수행될 수 있다. COT는 일반적으로 열 분해기에서 열 분해 공급물에 대한 최고 온도이다. 열 분해는 750° C 내지 920° C 범위로부터 선택된 COT에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, COT는 750° C 내지 890° C, 더욱 바람직하게는 820° C 내지 880° C, 보다 바람직하게는 830° C 내지 880° C, 보다 더 바람직하게는 850° C 내지 880° C 범위로부터 선택된다. COT가 850° C 내지 880° C 범위로부터 선택되는 경우, 특히 COT가 880° C인 경우, 프로페인 전환율 및 에틸렌 수율이 특히 높고, 에틸렌에 대한 선택성이 특히 우수하다(열 분해 유출물에서 에틸렌의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 비율이 특히 낮음).
- [0117] 열 분해는 1.3 bar(절대) 내지 6 bar(절대) 범위, 바람직하게는 1.3 bar(절대) 내지 3 bar(절대) 범위 내의 코일 배출구 압력(coil outlet pressure; COP) 및/또는 0.1 내지 1 범위, 바람직하게는 0.25 내지 0.85 범위 내의 열 분해 회석제, 바람직하게는 스팀과 열 분해 공급물 간의 유량 비율(회석제의 유량[kg/h] / 열 분해 공급물의 유량[kg/h])로 수행될 수 있다.
- [0118] 열 분해 공정은 프로페인 및/또는 에테인과 같은 전환되지 않은 반응물을 열 분해로로 재순환시키는 것을 포함할 수 있다. 전환되지 않은 반응물을 재순환시키면 열 분해 공정의 전반적인 수율 및 전반적인 수익성 및/또는

원하는 생성물인 에틸렌 및 프로필렌의 전반적인 수율이 증가한다.

- [0119] 열 분해는 복수의 열 분해로들에서 수행될 수 있다. 복수의 열 분해로들의 유출물들은 조합되어 정제 및/또는 분획화 및/또는 유도체화 및/또는 중합과 같은 추가적인 처리 단계들로 선택적으로 운반되거나 전달되는 하나 이상의 유출물 스트림을 형성할 수 있다. 대안적으로, 열 분해는 단일 열 분해로에서 수행될 수 있고, 단일 열 분해로부터의 유출물은 정제 및/또는 분획화 및/또는 유도체화 및/또는 중합과 같은 추가의 처리 단계들로 선택적으로 운반되거나 전달될 수 있다.
- [0120] 도 1은 본 개시 내용의 방법의 예시적인 실시 예의 개략도를 나타낸다. 도 1에서, 재생 가능한 산소 함유 탄화수소(110)의 공급물은 수소첨가탈산소화 반응기(120)로 공급되고, 여기서 재생 가능한 산소 함유 탄화수소(110)의 공급물은 수소첨가탈산소화에 적용되어 수소첨가탈산소화 유출물(130)이 생성된다. 수소첨가탈산소화 유출물(130)은 기/액 분리기(140)로 공급되고, 여기서 수소첨가탈산소화 유출물은 가스 분획(150) 및 액체 분획(160)으로 분획화된다. 도 1에서 수소첨가탈산소화 유출물의 가스 분획(150)은 아민 흡수기(170)에 공급되고, 여기서 수소첨가탈산소화 유출물의 가스 분획(150)의 H<sub>2</sub>S 및 CO<sub>2</sub>의 함량이 감소되고, 그 후 수소첨가탈산소화 유출물의 H<sub>2</sub>S 및 CO<sub>2</sub>가 고갈된 가스 분획(180)은 막 분리(190)에 공급되어 이로부터 H<sub>2</sub> 스트림(200)이 분리되어 수소첨가탈산소화 유출물의 H<sub>2</sub>S 및 CO<sub>2</sub>가 고갈된 가스 분획(180)의 H<sub>2</sub> 함량이 감소된다. 선택적으로, H<sub>2</sub> 스트림(200)은 수소첨가탈산소화 반응기(120)로 재순환된다. 이후 수소첨가탈산소화 유출물의 H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 및 CO<sub>2</sub>가 고갈된 가스 분획(210)은 스팀 분해기(220)에 공급되고, 여기서 스팀 분해에 적용되어 스팀 분해 유출물(230)이 얻어진다.
- [0121] 선택적으로, 도 1에서, 수소첨가탈산소화 유출물의 액체 분획(160)은 수소첨가이성질체화 반응기(240)로 공급되고, 여기서 수소첨가이성질체화에 적용되어 수소첨가이성질체화 유출물(250)이 생성된다. 수소첨가이성질체화 유출물(250)은 디젤 안정화와 같은 분획화(260)에 공급되어, 수소첨가이성질체화 유출물(250)로부터 적어도 가스 분획(270) 및 액체 분획(280)이 분리된다. 이후, 수소첨가이성질체화 유출물의 가스 분획(270)은 수소첨가탈산소화 유출물의 H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 및 CO<sub>2</sub>가 고갈된 가스 분획(210)과 함께 공동 공급물로서 스팀 분해가 적용되도록 스팀 분해기(220)에 선택적으로 공급된다.
- [0122] 본 개시 내용은 본 개시 내용의 방법으로 얻을 수 있는 열 분해 유출물을 제공한다. 본 개시 내용의 열 분해 유출물은 프로필렌, 및 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 적어도 20 중량%, 바람직하게는 적어도 25 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 28 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 30 중량%, 예를 들어 적어도 32 중량%의 에틸렌을 포함하며, 열 분해 유출물에서 에틸렌의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 비율은 0.40 미만, 바람직하게는 0.30 미만, 보다 바람직하게는 0.20 미만, 예를 들어 0.15 미만이고, 열 분해 유출물은 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 적어도 C5의 탄소수를 갖는 탄화수소를 5.0 중량% 미만, 바람직하게는 3.0 중량% 미만, 보다 바람직하게는 2.5 중량% 미만 포함한다.
- [0123] 특정 실시 예들에서, 열 분해 유출물은 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 50 중량% 미만의 에틸렌, 예를 들어 45 중량% 미만의 에틸렌 또는 40 중량% 미만의 에틸렌을 포함한다.
- [0124] 특정 실시 예들에서, 열 분해 유출물에서 에틸렌의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 비율은 적어도 0.05, 적어도 0.075 또는 적어도 0.10이다.
- [0125] 특정 실시 예들에서, 열 분해 유출물은 적어도 C5의 탄소수를 갖는 탄화수소를 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 0.5 중량% 초과, 바람직하게는 1.0 중량% 초과로 포함한다.
- [0126] 특정 실시 예들에서, 열 분해 유출물 중의 벤젠, 톨루엔 및 자일렌(benzene, toluene, and xylene; BTX)의 중량% 양의 합은, 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 2.0 중량% 미만, 바람직하게는 1.5 중량% 미만이다.
- [0127] 특정 실시 예들에서, 열 분해 유출물은 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 2.5 중량% 미만, 바람직하게는 2.0 중량% 미만의 뷰타다이엔을 포함한다.
- [0128] 특정 실시 예들에서, 열 분해 유출물 중의 메틸 아세틸렌 및 프로파디엔(methyl acetylene and propadiene; MAPD)의 중량% 양의 합은 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 0.3 중량% 미만이다.
- [0129] 특정 바람직한 실시 예들에서, 열 분해 유출물은 프로필렌, 및 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 20 중량% 이상 50 중량% 미만의 에틸렌, 0.5 중량% 초과 5.0 중량% 미만의 적어도 C5의 탄소수를 갖는 탄화수소, 및 2.5 중량% 미만의 뷰타다이엔을 포함하고, 열 분해 유출물에서 에틸렌의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량%

양의 비율은 0.05 이상 0.40 미만이고, 그리고 열 분해 유출물의 총 건조 중량을 기준으로 열 분해 유출물 중의 벤젠, 톨루엔 및 자일렌(BTX)의 중량% 양의 합은 2.0 중량% 미만이고, 열 분해 유출물 중의 메틸아세틸렌 및 프로파디엔(MAPD)의 중량% 양의 합은 0.3 중량% 미만이다.

[0130] 열 분해 유출물은 정제 및/또는 분획화에 적용될 수 있다. 임의의 통상적인 정제 및/또는 분획화 방법이 이용될 수 있다.

[0131] 특정 실시 예들에서, 본 방법은 열 분해 유출물을 분획화하는 단계를 포함한다. 분획화는 열 분해 유출물로부터 C2 분획(에틸렌 분획), C3 분획(프로필렌 분획) 및/또는 C4 분획을 분리하는 것을 포함할 수 있다. 또한, C5-C9(PyGas) 분획 및/또는 C10+(PFO) 분획이 분리될 수 있다. 특정 실시 예들에서, 적어도 C2 분획 및 C3 분획이 분해 유출물로부터 분리된다.

[0132] C2 분획(에틸렌 분획) 및 C3 분획(프로필렌 분획)은 각각, 선택적으로 정제 처리 및/또는 유도체화에 적용된 이후에, 중합체를 생산하는데 이용될 수 있다. 따라서, 특정 실시 예들에서, 본 방법은 열 분해 유출물로부터 C2 분획, C3 분획, 또는 이들 둘 다를 분리하는 단계, 및 선택적으로 공중합 가능한 단량체(들) 및/또는 첨가제(들)의 존재 하에 C2 분획, C3 분획, 또는 이들 둘 다를 중합 처리에 적용하는 단계를 포함한다. C2 분획, C3 분획, 또는 이들 둘 다를 적어도 일부는, 선택적으로 공중합 가능한 단량체(들) 및/또는 첨가제(들)의 존재 하에 중합 처리에 적용되기 이전에 정제 처리에 적용되고/되거나 적어도 부분적으로 유도체화될 수 있다.

[0133] 정제는, 예를 들어 MAPD를 제거하기 위한 선택적 수소첨가처리, 추출, 증류 등과 같은 공지된 정제 기술에 의해 수행될 수 있다. 정제 처리는 C2 또는 C3 분획의 에틸렌 또는 프로필렌 함량을 각각 증가시키고/시키거나 각각의 분획으로부터 불순물/오염물을 제거한다.

[0134] 선택적으로, 열 분해 유출물에 포함된 탄화수소의 적어도 일부는 각각의 화합물의 유도체 또는 유도체들로 추가 처리될 수 있다. 유도체화는, 예를 들어 음이온으로 및/또는 양이온으로 하전된 기(들), 소수성 기(들) 또는 임의의 기타의 원하는 특성을 갖는 단량체를 제공하는 임의의 공지된 화학적 개질 기술에 의해 수행될 수 있다.

[0135] 예들

[0136] 다음의 예들은 청구된 발명을 보다 잘 설명하기 위해 제공되며, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 특정 재료에 대한 언급은, 단지 예시를 위한 것일 뿐 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.

[0137] 스팀 분해 시뮬레이션은 COILSIM1D를 사용하여 수행되었다.

[0138] 100 중량%의 프로페인 공급물(F1), 95.9 중량%의 프로페인을 포함하고 분자 수소를 포함하지 않는 재생 가능한 프로페인 조성물(F2), 66 중량%의 프로페인 및 9.1 중량%의 분자 수소를 포함하는 재생 가능한 프로페인 조성물(F3), 및 66 중량%의 프로페인을 포함하되 분자 수소가 분자 질소로 대체된 재생 가능한 프로페인 조성물(F4)의 4가지 상이한 공급물이 시뮬레이션되었다. 시뮬레이션된 공급물은 표 1에 기술되어 있다. 표 1에 나타난 중량 백분율은 각각의 공급물의 건조 조성을 기준으로 하는데, 즉 가능한 H<sub>2</sub>O 함량은 제외되었다.

[0139] 표 1. 공급물 F1, F2, F3 및 F4의 조성.

표 1

성분	단위	F1	F2	F3	F4
H <sub>2</sub>	중량%			9.1	
N <sub>2</sub>	중량%			0.9	10
CO	중량%			2.5	2.5
CO <sub>2</sub>	중량%			0.3	0.3
CH <sub>4</sub>	중량%			5.8	5.8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	중량%		0.6	3.8	3.8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	중량%	100	95.9	66	66
i soC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	중량%		1.3	2.2	2.2
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	중량%		1.6	3	3
i soC <sub>5</sub>	중량%			1.5	1.5

nC5	중량%		0.6	1.5	1.5
isoC6	중량%			1.7	1.7
nC6	중량%			1.7	1.7
총 C2+ 탄화수소	중량%	100	100	81.4	81.4

[0141] 표 1에서 iso는 분지형 분자를 의미하고, n은 정상 또는 비분지형 분자를 의미한다.

[0142] 표 2는 공급물 조성(표 1의 중량% 값)을 몰%로 환산한 값을 나타낸다. 표 2에 나타낸 몰 백분율은 각각의 공급물의 건조 조성을 기준으로 한다.

[0143] 표 2. 공급물 조성(표 1의 중량% 값)의 몰 백분율로의 환산.

표 2

성분	단위	F1	F2	F3	F4
H <sub>2</sub>	몰%			66.4	
N <sub>2</sub>	몰%			0.5	13.7
CO	몰%			1.3	3.4
CO <sub>2</sub>	몰%			0.1	0.3
CH <sub>4</sub>	몰%			5.3	13.9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	몰%		0.9	1.9	4.8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	몰%	100	96.5	22	57.4
isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	몰%		1	0.6	1.5
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	몰%		1.2	0.8	2
isoC <sub>5</sub>	몰%			0.3	0.8
nC <sub>5</sub>	몰%		0.4	0.3	0.8
isoC <sub>6</sub>	몰%			0.3	0.8
nC <sub>6</sub>	몰%			0.3	0.8
총 C2+ 탄화수소	몰%	100	100	26.4	68.8

[0145] 표 2에서 iso는 분지형 분자를 의미하고, n은 정상 또는 비분지형 분자를 의미한다.

[0146] 시뮬레이션은 중량% 값으로 정의된 공급물 조성, 즉 표 1의 공급물 조성을 이용하여 수행하였다. 각각의 공급물의 스팀 분해는 830 ° C, 850 ° C 및 880 ° C의 3 가지 상이한 코일 배출구 온도(COT)에서 시뮬레이션되었다. 시뮬레이션에서 코일 배출구 압력(COP)은 2.093 atm (약 2.12 bar (절대))으로 유지되었고, 코일 유입구 온도는 645 ° C로 유지되었고, 공급물 유량은 625 kg/h로 유지되었고, 스팀 회석은 0.4 (kg/h 스팀 대 kg/h 공급물)로 유지되었다. 시뮬레이션에서 얻어진 스팀 분해 유출물을 표 3(F1 및 F2) 및 표 4(F3 및 F4)에 나타내었다.

[0147] 표 3. 공급물(F1 및 F2) 각각의 시뮬레이션된 스팀 분해 유출물.

표 3

공급물	F1			F2		
	830	850	880	830	850	880
COT, ° C	830	850	880	830	850	880
총 C1-C4 탄화수소, 중량%	95.4	93.3	89.1	95.3	93.1	88.8
총 C5-C9 탄화수소, 중량%	3.2	5.1	8.8	3.4	5.3	9.0
총 C10+ 탄화수소, 중량%	0.04	0.11	0.49	0.04	0.12	0.51
프로필렌/에틸렌 비율 (중량% / 중량%)	0.69	0.53	0.31	0.69	0.53	0.31
프로페인 전환율 [%]	71.8	82.2	93.4	72.2	82.5	93.5
코킹율 [mm/월]	8.8	17.2	40.7	8.9	17.3	40.4
에틸렌, 중량%	26.5	31.5	37.3	26.4	31.5	37.1
프로필렌, 중량%	18.3	16.7	11.7	18.3	16.7	11.7
1,3-뷰타다이엔, 중량%	1.4	2.0	2.7	1.4	2.0	2.7

H <sub>2</sub> , 중량%	1.3	1.5	1.7	1.3	1.5	1.7
CO, 중량%	0	0	0	0	0	0
CO <sub>2</sub> , 중량%	0	0	0	0	0	0
메테인, 중량%	16.6	20.1	24.9	16.7	20.2	25.0
아세틸렌, 중량%	0.20	0.40	0.86	0.22	0.41	0.87
에테인, 중량%	2.6	3.1	3.4	2.7	3.1	3.4
메틸아세틸렌 (MA), 중량%	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.4
프로파디엔, (PD), 중량%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
총 MAPD, 중량%	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5
프로페인, 중량%	28.2	17.8	6.6	27.0	17.0	6.3
아이소프렌, 중량%	0.40	0.61	0.87	0.46	0.67	0.91
CPD, 중량%	0.25	0.44	0.75	0.26	0.45	0.76
벤젠, 중량%	0.85	1.63	3.80	0.88	1.70	3.90
톨루엔, 중량%	0.14	0.32	0.68	0.15	0.34	0.70
자일렌, 중량%	0.02	0.05	0.13	0.02	0.06	0.14
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 중량%	0.16	0.22	0.25	0.17	0.22	0.25
총 생성물, 중량%	100	100	100	100	100	100

[0149] 표 4. 공급물(F3 및 F4) 각각의 시뮬레이션된 스팀 분해 유출물.

표 4

[0150]

공급물	F3			F4		
	830	850	880	830	850	880
COT, ° C	830	850	880	830	850	880
총 C1-C4 탄화수소, 중량%	86.5	86.18	85.55	89.11	87.35	84.73
총 C5-C9 탄화수소, 중량%	1.3	1.7	2.3	5.95	7.04	8.29
총 C10+ 탄화수소, 중량%	0.02	0.05	0.14	0.7	1.3	2.6
프로필렌/에틸렌 비율 (중량% / 중량%)	0.37	0.26	0.13	0.34	0.26	0.16
프로페인 전환율 [%]	85.7	91.7	97.3	92.3	95.8	98.7
코킹율 [mm/월]	2.9	4.3	6.9	20.3	28.1	42.5
에틸렌, 중량%	28.2	31.3	34.7	30.3	31.5	31.9
프로필렌, 중량%	10.3	8.1	4.6	10.2	8.0	5.0
1,3-뷰타다이엔, 중량%	1.0	1.2	1.4	2.2	2.4	2.5
H <sub>2</sub> , 중량%	9.4	9.3	9.2	1.4	1.5	1.6
CO, 중량%	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
CO <sub>2</sub> , 중량%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
메테인, 중량%	26.0	28.7	32.2	25.1	26.8	29.0
아세틸렌, 중량%	0.31	0.46	0.78	0.54	0.74	1.18
에테인, 중량%	9.2	9.5	9.3	4.0	3.7	3.2
메틸아세틸렌 (MA), 중량%	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
프로파디엔 (PD), 중량%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
총 MAPD, 중량%	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4
프로페인, 중량%	9.5	5.5	1.8	5.1	2.8	0.8
아이소프렌, 중량%	0.06	0.06	0.05	0.26	0.25	0.20
CPD, 중량%	0.32	0.44	0.60	1.11	1.24	1.27
벤젠, 중량%	0.42	0.63	1.02	2.35	2.93	3.62
톨루엔, 중량%	0.05	0.07	0.11	0.53	0.69	0.91
자일렌, 중량%	0.01	0.01	0.02	0.10	0.15	0.21
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 중량%	0.02	0.05	0.11	0.10	0.16	0.34
총 생성물, 중량%	100	100	100	100	100	100

[0151]

C10+는 적어도 C10(C10 및 그 초과)의 탄소수를 갖는 화합물을 의미한다. 시뮬레이션으로부터 프로페인 전환율 값이 얻어졌다. 프로페인 전환율의 상대적으로 우수한 근사치는 다음과 같이 계산하여 얻을 수도 있다: 100% x ((열 분해 공급물 중의 프로페인의 중량% 양 - 열 분해 유출물 중의 프로페인의 중량% 양) / (열 분해 공급물 중의 프로페인의 중량% 양)). 표 3 및 표 4에서 프로필렌 대 에틸렌 비율은 스팀 분해 유출물 중의 에틸렌의 중

량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 비율로서 주어졌다. C1-C5 탄화수소를 열분해 가솔린(pyrolysis gasoline; Pygas)이라 할 수 있고, 적어도 C10의 탄소수를 갖는 탄화수소를 열분해 연료 오일(pyrolysis fuel oil; PFO)이라 할 수 있다. 표 3 및 표 4의 중량 백분율은 각각의 열 분해 유출물의 건조 중량을 기준으로 계산되었는데, 즉 가능한 H<sub>2</sub>O 함량은 제외되었다. 표 3 및 표 4에서 볼 수 있듯이, 놀랍게도 공급물(F1 및 F2; 각각 100 중량%의 프로페인 및 95.9 중량%의 프로페인)보다 적은 프로페인(66 중량%)을 함유하는 공급물(F3 및 F4)의 스팀 분해는, 공급물(F1 및 F2)에 비해 매우 높은 프로페인 전환율을 달성했다. 프로페인 전환율은, COT가 830 ° C에서 850 ° C로, 그리고 850 ° C에서 880 ° C로 증가할 때, 증가하였다.

[0152] 또한, 프로페인 함량이 낮은 공급물(F3 및 F4)의 에틸렌 수율은 이 공급물의 탄화수소 조성에 기초하여 예상되었던 것보다 실질적으로 더 높았다. 공급물(F3 및 F4)의 C2 화합물의 총 수율 또한 이 공급물의 C2+ 탄화수소의 양에 기초하여 예상되었던 것보다 더 높았다. 공급물(F3 및 F4)에서 C2+ 탄화수소의 양은, 공급물(F1 및 F2)에서 100 중량%일 때, 86.3 중량%였다. 즉, 공급물(F3 및 F4)에서 스팀 분해에서 에틸렌 및/또는 프로필렌으로 전환될 수 있는 화합물의 중량%는 공급물(F1 및 F2)에서보다 현저히 낮았다.

[0153] 또한, 공급물(F3 및 F4)은 높은 프로페인 공급물(F1 및 F2)에 비해 에틸렌에 대한 향상된 선택성(스팀 분해 유출물에서 에틸렌의 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 낮은 비율)을 가졌다. 더 높은 COT 온도에서, 예를 들어 880 ° C에서, 공급물(F3) 중의 H<sub>2</sub>의 존재는 H<sub>2</sub> 함량이 없는 F4에 비해서도 에틸렌에 대한 선택성을 더욱 향상시켰다.

[0154] 스팀 분해 유출물 중의 C3 화합물의 총 중량% 양에 대한 프로필렌의 중량% 양의 비율은, 높은 프로페인 공급물(F1 및 F2)에 비해 공급물(F3 및 F4)에 대해 더 높았다. 총 C3 화합물에 대한 프로필렌의 비율이 높을수록 비등점이 가까운 C3 화합물, 특히 프로페인으로부터의 프로필렌 정제가 용이해지고 그 에너지 소비가 낮아진다. 또한, 공급물(F3 및 F4)은 공급물(F1 및 F2)보다 열분해 가솔린(C5-C9)을 더 적게 생성했다.

[0155] F3 및 F4의 스팀 분해 유출물 및 코킹율을 비교하면 공급물(F3)은 F4에 의해서는 얻어지지 않은 유의한 효과가 있음을 알 수 있다. 따라서, F3의 유의한 효과는 공급물(F1 및 F2)만에 비해서는 낮은 프로페인 함량으로 인해 얻어지지 않지만, 공급물(F3) 중의 분자 수소의 존재도 중요하다. 표 3 및 표 4의 결과를 기반으로, 프로페인 함량의 단순한 회석이 예기치 않은 우수한 에틸렌 수율을 제공하면서 프로페인 전환율을 향상시켰음에도 불구하고, 다른 이점을 위해 특히 코크스 형성을 감소시키기 위해 스팀 분해 공급물 중의 H<sub>2</sub>의 존재가 필요하다는 결론이 도출되었다.

[0156] 표 3 및 표 4에서 볼 수 있듯이, 놀랍게도 공급물(F3)은 공급물(F1, F2 및 F4) 각각에 비해 코킹율이 현저히 더 낮았다. 또한, 공급물(F3)은 다른 공급물(F1, F2 및 F4)에 비해 뷰타다이엔, MAPD 오염물(메틸아세틸렌 및 프로파디엔), 방향족 화합물, 특히 BTX 화합물(벤젠, 톨루엔, 자일렌), 및 C10+ 화합물의 수율이 더 낮았다. 어떤 이론에도 얽매이지 않고, 방향족 화합물의 더 낮은 수율은 F3의 더 낮은 코킹율에 기여한다고 믿어진다. MAPD 오염물은 반응성이 높기 때문에 스팀 분해 유출물에서 바람직하지 않다.

[0157] 표 4에서 알 수 있듯이, 놀랍게도, H<sub>2</sub> 함량은 없지만 F3과 유사한 F4의 스팀 분해 유출물의 조성 및 코킹율은, 9.1 중량%의 H<sub>2</sub>를 포함하는 F3의 스팀 분해 유출물의 조성 및 코킹율에 비해, 실질적으로 다르다. 특히, 공급물에 H<sub>2</sub> 함량이 없는 경우, 스팀 분해 유출물의 C10+ 화합물의 양이 상당히 많아진다. F4의 코크스 형성은 높은 프로페인 공급물(F1 및 F2)의 범위에 더 가까우며, F4의 경우 코킹율의 감소는 나타나지 않았다. 또한, MAPD 오염물(메틸 아세틸렌과 프로파디엔의 혼합물)의 수율은 (F4의 N<sub>2</sub>의 존재에 비해) H<sub>2</sub>의 존재 하에서 더 낮았다. 따라서, F3 중의 H<sub>2</sub>의 존재는, H<sub>2</sub>가 N<sub>2</sub>로 대체된 다른 유사한 조성(F4)에 비해, 스팀 분해 유출물 중의 더 적은 뷰타다이엔, 더 적은 BTX, 더 적은 MAPD 및 더 적은 열분해 연료 오일(C10+ 탄화수소)과 더 낮은 코킹율을 야기한다는 결론을 내릴 수 있다.

[0158] 특정 열 분해 생성물에 대해 C2+ 탄화수소당 비수율(가치 있는 탄화수소당 비수율)을 계산하였다. 계산된 가치 있는 탄화수소당 비수율을 표 5에 나타내었다.

[0159] 표 5. 특정 열 분해 생성물의 C2+ 탄화수소당 비수율(가치 있는 탄화수소당 비수율).

표 5

공급원료	F1			F2			F3			F4		
	830	850	880	830	850	880	830	850	880	830	850	880
COT [° C]	830	850	880	830	850	880	830	850	880	830	850	880
에틸렌, 중량%	27	31.5	37	26	32	37	28	31	35	30	32	32
아세틸렌, 중량%	0.2	0.4	0.9	0.2	0.4	0.9	0.4	0.6	1	0.7	0.9	1.4
에테인, 중량%	2.6	3.1	3.4	2.7	3.1	3.4	11	12	11	4.9	4.6	3.9
총 C2, 중량%	29	35	42	29	35	41	49	54	58	44	45	46
프로필렌, 중량%	18	16.7	12	18	17	12	10	8.1	4.6	10	8	5
MAPD, 중량%	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5	0.2	0.3	0.2	0.5	0.5	0.5
프로페인, 중량%	28	17.8	6.6	27	17	6.3	12	6.8	2.2	6.3	3.4	1
총 C3, 중량%	47	34.8	19	46	34	19	22	15	7.1	17	12	6.5
총 C2+C3, 중량%	76	69.8	60	75	69	60	71	69	65	61	57	52
BTX, 중량%	1	2	4.6	1.1	2.1	4.7	0.6	0.9	1.4	3.7	4.6	5.8
PyGas (C5-C9), 중량%	3.2	5.1	8.8	3.4	5.3	9	1.3	1.7	2.3	5.8	6.9	8.2
PFO (C10+), 중량%	<0.1	0.1	0.5	<0.1	0.1	0.5	<0.1	0.1	0.1	1	1.5	2.8
코크스 형성 [mm/월]	8.8	17.2	41	8.9	17	40	2.9	4.3	6.9	20	28	43

[0161] 표 5에 나타난 결과는 열 분해 공급물 중의 분자 수소의 존재가 C3보다 더 무거운 생성물의 수율을 현저하게 감소시킨다는 관찰을 확인시킨다. 결과적으로, 에틸렌 수율은 약간 향상되었다. 또한, 열 분해 공급물 중의 분자 수소의 존재는 코크스 형성을 현저하게 감소시켰다. F3는 또한 에테인과 같은 C2 화합물의 가치 있는 탄화수소당 높은 비수율을 갖는다.

[0162] 따라서, H<sub>2</sub>는 스팀 분해 동안 화학 작용에 영향을 미치므로 본 개시 내용의 맥락에서 단순한 희석제로서 기능하지 않는다고 결론 지을 수 있다. 어떤 이론에도 얽매이지 않고, F4가 아닌 F3에 의해 얻어지지 않는 이점은, 근본적인 메커니즘은 알려져 있지 않지만, 불포화 화합물과 같은 반응성 종의 형성 및/또는 추가 반응을 제어하는 H<sub>2</sub>로 인한 것으로 믿어진다. 스팀 분해 공급물 중의 H<sub>2</sub>는 많은 불포화 탄화수소를 전환시켜 2차 반응 및 그에 따른 무거운 생성물의 형성을 방지하는 것으로 보인다. 또한 놀라운 것은, F3 중의 H<sub>2</sub>의 존재에도 불구하고, 특히 에틸렌 및 프로필렌이 우수한 수율로 얻어졌다는 점인데, 즉 H<sub>2</sub>의 존재는 이러한 화합물의 이중 결합의 포화를 초래하지 않았다는 점이다.

[0163] 표 3 및 표 4의 결과로부터, H<sub>2</sub> 함량이 없는 공급물(F1, F2 및 F4)의 경우, 프로페인 함량이 높은 낮은, 이들 공급물의 스팀 분해 동안 H<sub>2</sub>가 (적어도 1.3 중량% 내지 최대 1.74 중량%) 생성되었음을 알 수 있다. 그러나, 분명히 스팀 분해 동안에 형성된 H<sub>2</sub>만으로는 스팀 분해의 초기부터 이미 공급물 중에 H<sub>2</sub>가 존재하는 것의 이점을 얻기에는 충분하지 않다. 근본적인 메커니즘이 알려지지 않았지만, 어떤 이론에도 얽매이지 않고, H<sub>2</sub>의 초기 존재는 반응성이 높은 종의 형성을 방지 또는 감소시키거나, 이들을 억제하여, 후속 반응의 연쇄를 제어할 수 있다.

[0164] 놀랍게도, 공급물(F3)은 H<sub>2</sub> 함량이 없는 F4뿐만 아니라 높은 프로페인 공급물(F1 및 F2)에 비해 명확한 이점을 갖는다. 놀랍게도, 공급물(F1 및 F2)의 매우 높은 프로페인 함량으로부터 공급물 중의 프로페인 함량을 감소시키고 스팀 분해 공급물에 분자 수소를 포함시킴으로써, 유익한 스팀 분해 화학 반응 및 낮은 코킹율이 달성된다. COT를 830 ° C에서 850 ° C로 그리고 850 ° C에서 880 ° C로 증가시키면, 에틸렌 형성이 더욱 촉진되고 에틸렌에 대한 선택성이 증가되며 프로페인 전환율이 증가된다.

[0165] 다양한 실시 예들이 제시되었다. 본 명세서에서 포함한다 및 함유한다라는 용어들은 각각 의도된 배타성이 없는 개방형 표현식으로 사용된다는 점을 이해하여야 한다.

[0166] 진술한 설명은 특정 구현 예들 및 실시 예들의 비-제한적인 예들을 통해, 본 발명을 수행하기 위해 발명자들에 의해 현재 고려되고 있는 최선의 모드에 대한 완전하고 유익한 설명을 제공한다. 그러나, 본 발명은 진술한 실시 예들의 세부사항에 국한되지 않고, 본 발명의 특징을 벗어남이 없이 동등한 수단을 이용하는 다른 실시 예들 또는 상이한 실시 예들의 조합으로 구현될 수 있다는 것은 당업자에게 명백하다.

[0167] 또한, 진술한 예시적인 실시 예들의 특징들 중 일부는 다른 특징들의 상응하는 이용 없이도 유리하게 이용될 수

있다. 이와 같이, 기술한 설명은 본 발명의 원리를 설명하는 것에 불과하며, 이에 한정되지 않는 것으로 간주되어야 한다. 따라서, 발명의 범위는 첨부된 특허 청구범위에 의해서만 제한된다.

도면

도면1

