



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월02일
(11) 등록번호 10-2462761
(24) 등록일자 2022년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 1/08 (2006.01) C10G 1/00 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01) C10G 45/02 (2006.01)
C10G 45/32 (2006.01) C10L 1/04 (2006.01)
C10L 10/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 1/08 (2013.01)
C10G 1/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7002483
(22) 출원일자(국제) 2015년07월01일
심사청구일자 2020년06월23일
(85) 번역문제출일자 2017년01월26일
(65) 공개번호 10-2017-0048325
(43) 공개일자 2017년05월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/038833
(87) 국제공개번호 WO 2016/004206
국제공개일자 2016년01월07일
(30) 우선권주장
62/019,868 2014년07월01일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020040045650 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
아벨로테크, 인코퍼레이티드
미국 10965 뉴욕 펠리버 빌딩 170에이 미들튼로드
401 엔
(72) 발명자
소렌센 찰스엠
미국 10927 뉴욕 하버스트러 라운드 포인테 드라
이브 2511
송 루이지
미국 90838 워싱턴 메이플 밸리 208 에비뉴 에스
이 27518
마자넥 테리제이
미국 44139 오하이오 솔론 셀위씨 에비뉴 7168
(74) 대리인
이인석

전체 청구항 수 : 총 29 항

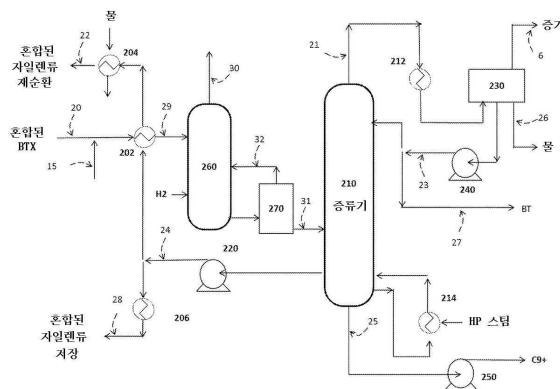
심사관 : 임병서

(54) 발명의 명칭 **촉매적 급속 열분해 공정을 통해서 바이오매스를 낮은 황, 질소 및 올레핀 함량을 지닌 BTX로 전환시키는 방법**

(57) 요약

바이오매스의 촉매적 급속 열분해로부터 생성물을 분리 및 정제하는 방법이 기재되어 있다. 바람직한 방법에 있어서, 열분해 반응기로부터 생성물의 일부가 수소처리 단계를 이용해서 회수되고 정제되어, 황, 질소 및 산소 성분의 함량을 저감시키고, 올레핀을 수소화시켜 상업적 품질 사양을 충족시키는 방향족 생성물을 생성시킨다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C10G 3/42 (2013.01)
C10G 45/02 (2013.01)
C10G 45/32 (2013.01)
C10L 1/04 (2013.01)
C10L 10/12 (2013.01)
C10G 2400/30 (2013.01)
C10L 2200/0469 (2013.01)
C10L 2270/04 (2013.01)
C10L 2290/02 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020200000218 A
EP00909804 A2
US20040054247 A1
KR1020170034791 A
EP00118310 A2*
WO2012012684 A1*
EP0118310 A2
US20130030228 A1
US20080076945 A1
KR1020100051063 A
KR1020130106826 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계들을 포함하는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법:
 생성물 스트림을 형성하기 위해 상기 촉매적 열분해 공정에서 고체 바이오매스물질을 열분해(pyrolyzing)시키는 단계;

상기 생성물 스트림을 냉각(quenching)시키는 단계;

상기 생성물 스트림으로부터 촉매, 미네랄 또는 숯을 분리하고 분리, 냉각된 생성물 스트림을 형성하는 단계;

상기 분리, 냉각된 생성물 스트림으로부터, 제1 액체상 및 제1 증기상을 분리시키는 단계;

제2 액체상 및 제2 증기상을 생성하기 위해 상기 제1 증기상을 응축하는 단계;

상기 제2 액체상과 상기 제2 증기상을 분리하는 단계;

제3 액체상 및 제3 증기상을 생성하기 위해, 상기 제2 증기상을 상기 촉매적 열분해 공정으로부터 회수된 액상 스트림을 포함하는 접촉 용매와 접촉시키는 단계;

상기 제2 액체상 및 상기 제 3의 액체상으로부터 방향족 화합물을 회수하는 단계; 및

수소화된 방향족 스트림을 생성하기 위해 상기 회수된 방향족 화합물의 적어도 일부를 수소처리하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 생성물 스트림을 퀘칭시키는 단계는 상기 생성물 스트림을 물로 퀘칭하는 단계를 포함하는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 수소 처리된 방향족 스트림은 50 ppmw(중량 백만분율: part per million by weight) 미만 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 황-함유 종을 포함하는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수소처리된 방향족 스트림은 25 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 질소 함유 유기물 종을 포함하는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수소 처리된 방향족 스트림은 100 ppmw 미만, 50 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 환산화물(oxygenate)을 포함하는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수소 처리된 방향족 스트림은 1,000 ppmw 미만, 또는 500 ppmw 미만, 또는 100 ppmw 미만의 다이엔을 포함하는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수소 처리된 방향족 스트림은 100 미만, 또는 50 미만, 또는

25 미만의 브로민 지수를 지니는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제2 액체상과 상기 제3 액체상을 분별 시스템에 통과시키는 단계; 및

상기 액체들을 벤젠-풍부 스트림, 톨루엔-풍부 스트림, 및 자일렌류-풍부 생성물 스트림으로 분별시키는 단계를 포함하는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 제1 액체상이 유기 분획과 수성 분획으로 분리되는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 유기 분획의 일부를 수소처리하여 정제된 유기 상을 형성하는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 물-무함유 및 고체-무함유를 기준으로 하여, 촉매적 열분해 공정의 상기 생성물 스트림은, 질량% 기준으로 계산된, 20 내지 60%, 또는 25 내지 55% 또는 30 내지 50%, 또는 적어도 20%, 또는 적어도 25%, 또는 적어도 30%의 CO를 포함하는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 공급 스트림에서 상기 방향족 화합물 중 5% 미만, 또는 2% 미만, 또는 1% 미만의 방향족 탄소-탄소 결합이 상기 수소처리하는 단계에서 수소화되는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 16

50 ppmw(중량 백만분율) 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 황-함유 종을 포함하는, 제1항의 방법에 의해 생성된 혼합된 BTX 스트림.

청구항 17

20 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 5 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 미만의 황-함유 종을 포함하는, 제1항 또는 제2항의 방법에 의해 생성된 혼합된 BTX 스트림.

청구항 18

제17항에 있어서, 20 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 5 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 티오펜 황 종을 포함하는, 혼합된 BTX 스트림.

청구항 19

제17항에 있어서, 25 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 질소 함유 유기물 중을 포함하는, 혼합된 BTX 스트림.

청구항 20

제17항에 있어서, 100 ppmw 미만, 50 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 합산소물을 포함하는, 혼합된 BTX 스트림.

청구항 21

제17항에 있어서, 1,000 ppmw 미만, 또는 500 ppmw 미만, 또는 100 ppmw 미만의 다이엔을 포함하는, 혼합된 BTX 스트림.

청구항 22

제17항에 있어서, 100 미만, 또는 50 미만, 또는 25 미만의 브로민 지수를 지니는, 혼합된 BTX 스트림.

청구항 23

삭제

청구항 24

1 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만, 또는 0.001 중량% 미만의 페놀 중을 포함하는, 제1항의 방법에 의해 생성된 혼합된 BTX 스트림.

청구항 25

15 ppmw 미만의 황, 또는 10 ppmw 미만의 황을 포함하는, 제1항의 방법에 의해 생성된 수소 처리된 C9+ 증질 방향족 스트림.

청구항 26

디젤 연료를 위한 블렌드스톡(blendstock)으로서 사용되는, 제24항 또는 제25항으로부터의 생성물.

청구항 27

가솔린 블렌드스톡으로서 사용되는, 제24항 또는 제25항으로부터의 생성물.

청구항 28

제트 연료 블렌드스톡으로서 사용되는, 제24항 또는 제25항으로부터의 생성물.

청구항 29

제25항에 있어서, 20 초과와 세탄가(cetane number)를 갖는, 스트림.

청구항 30

제7항에 있어서, 상기 수소처리기 반응기에 공급된 수소는 상기 반응기를 단류(once-through) 통과하고, 반응기 입구로 재순환되지 않는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 31

제7항에 있어서, 상기 수소처리기 반응기에 공급된 수소는 반응 유출물 액체로부터 분리되어 상기 반응기로 도로 재순환되는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 32

제7항에 있어서, 상기 반응기로부터의 수소-풍부 유출물 증기가 아민 스크러빙 유닛에서 처리되어 수소화 반응

으로부터의 부산물 기체를 제거하는, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화합물을 제조하기 위한 방법.

청구항 33

하이드로크래커(hydrocracker)에서 처리된, 제1항의 방법에 의해 생성된 C9+ 방향족 화합물을 포함하는 생성물 스트림.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원

[0002] 본 출원은 2014년 7월 1일자로 출원된 미국 가출원 제62/019,868호에 대한 우선권을 주장한다.

배경 기술

[0003] 산업 사회의 시작 이래로, 이동 및 소비재에 대한 인간의 욕망은 전형적으로 심층 지하로부터 얻어진 석탄 및 오일 등과 같은 화석연료의 점증하는 소비를 유발하였다. 채광 및 시추에 의한 화석연료의 추출은 환경적 그리고 정책적 비용을 종종 수반해왔다. 또한, 더욱 접근 가능한 화석연료의 공급원이 사용됨에 따라서; 이것을 계기로 셰일가스 시추기술 및 심해저 시추 등과 같은 더욱 값비싼 추출 수법의 추구를 이루었다. 부가적으로, 화석연료의 소비는 전형적으로 이산화탄소의 형태로 보다 높은 수준의 대기 중 탄소를 유발한다.

[0004] 이들 문제를 저감시키기 위하여, 바이오매스를 연료 및 기타 유용한 화합물질로 전환시킴에 있어서 광범위하게 노력해왔다. 화석연료와 달리, 바이오매스는 재생 가능하고 탄소-중립적이며; 즉, 바이오매스-유래 연료 및 화합물질은, 바이오매스의 증가가 대기 중 탄소를 소비하므로 대기 중 탄소의 증가로 이어지지 않는다.

[0005] 바이오매스에 대한 많은 작업은 식물성 오일, 전분 및 당을 비롯하여 정제된 바이오매스의 전환을 포함하지만; 그러나, 이러한 유형의 정제된 바이오매스는 대안적으로 식품으로 소비될 수 있으므로, 비-식품 바이오매스, 예컨대, 농산물 폐기물(버갠스, 짚, 옥수수 대, 옥수수 껍질 등), 에너지 작물(지렁이풀 및 참억새류의 풀 등), 나무 및 산림 폐기물, 예컨대, 우드칩(wood chip) 및 톱밥, 제지 공장으로부터의 폐기물, 플라스틱 폐기물, 재활용 플라스틱 또는 해조류를 때로는 셀룰로스계 바이오매스라 지칭되는 것과 조합하여 전환시키기 위한 훨씬 더 큰 유용성이 있다. 이 비-식품 바이오매스는 3가지 주된 성분, 즉, 리그닌, 헤미셀룰로스 및 셀룰로스를 포함한다.

[0006] 바이오매스로부터 연료 및 화합물질을 생성하는 것은 공급원료의 속성으로 인해 통상의 석유계 전환 공정과는 다른 특수화된 전환 공정을 필요로 한다. 고온, 고체 공급물, 고농도의 물, 특이한 분리, 및 함산소화된 부산물은 석유 업그레이드에 있어서 조우하게 되는 것들과는 상이한 바이오매스 전환의 특성들 중 일부이다. 따라서, 바이오매스로부터 화합물질을 효율적으로 생성하기 위하여 극복해야만 하는 많은 문제가 있다.

[0007] 리그닌, 셀룰로스 및 헤미-셀룰로스와 같은 다양한 바이오매스-유래 중합체성 물질이 열분해되어 방향족 화합물, 올레핀, CO, CO₂, 물, 및 기타 생성물의 혼합물을 생성할 수 있다는 것은 잘 알려져 있다. 특히 바람직한 열분해 형태는 방향족 화합물, 올레핀, 및 다양한 기타 물질의 혼합물을 생성하기 위하여 촉매적 유동층 반응기에서의 바이오매스의 전환을 포함하는 촉매적 급속 열분해(catalytic fast pyrolysis: CFP)로서 알려져 있다. 방향족 화합물은 기타 방향족 화합물 중에서 벤젠, 톨루엔, 자일렌(일괄적으로 BTX), 및 나프탈렌을 포함한다. 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 및 보다 적은 양의 고분자량 올레핀을 포함한다. BTX 방향족 화합물은 고부가 가치를 가지며 용이하게 수송된다.

[0008] 바이오매스는 소량의 황 및 질소를 함유한다. 이들 헤테로원자의 함량은 바이오매스의 공급원 및 이를 취급하고 처리한 방법에 따라서 광범위하게 변한다.

[0009] CFP 공정으로부터의 원료 유출물은 방향족 화합물, 올레핀, 함산소물(oxygenate), 파라핀, H₂, CH₄, CO, CO₂, 물, 숯, 회분, 코크스, 촉매 미분, 유기 황 및 질소 화합물, 및 기타 화합물을 포함하는 복합 혼합물이다. 이 복합 혼합물로부터 각종 성분의 분리, 회수 및 정제는, 만족스럽게 해소되지 않은 문제를 제공한다.

[0010] BTX를 생성하는 종래의 공정은 촉매적 개질물(reformate) 또는 열분해 가솔린 등과 같은 석유 공급원을 이용한다. 이들 석유 유래 스트림으로부터의 화학적 등급의 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 및 기타 생성물의 제조를 위하여,

산업적 표준을 충족시키는 황, 질소 및 올레핀 불순물의 함량을 저감시키기 위한 공정이 개발되었다.

- [0011] 석유계 공급원료로부터의 통상의 BTX 생성에서, 원유로부터의 나프타 분획은, 증류에 의해 분리되고 수소처리되어 낮은 황 및 질소 함유량, 전형적으로 각각 1 ppm을 제공하고, 따라서 나프타 개질이 시행되어 나프탈렌, 파라핀 및 올레핀을 벤젠 및 각종 알킬화 페닐 고리 화합물 등과 같은 단일 고리 방향족 생성물로 전환시킨다. 나프타 중 유기-산소 함유량은 매우 낮고 무시 가능한 것으로 간주된다(예를 들어, 문헌[Catalytic Naphtha Reforming, 2nd edition, G. J. Antos, A. M. Aitani, eds., Marcel Dekker, 2005] 참조). 개질하기 전에 나프타를 수소처리하는 것은 황 화합물에 의해 오염되는 귀금속 개질 촉매의 활성 및 수명을 보호하고, 또한 황 및 질소 등과 같은 바람직하지 않은 헤테로원자가 낮고 그리고 그렇지 않다면 하류 중합체 생성물 공정 및 생성물을 오염시킬 수도 있는 바람직하지 않은 다이엔이 낮은 방향족-풍부 생성물을 제공한다. 액체-액체 추출, 증류, 결정화, 및/또는 선택적 액체-고체 흡착 공정의 조합을 통해서, 개질물 혼합물 중의 BTX 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 및 자일렌 이성질체(이 중 p-자일렌이 폴리에스테르에 대해서 가장 귀중함)의 고순도의 개별의 생성물로 분리시킨다. 각 개별의 방향족 생성물의 순도는 전형적으로 99.5% 이상이다. 유기-황 및 -질소 함유량은 각각 1 ppm(백만분율: part per million) 미만이다. 다이엔 및 올레핀 함유량은 전형적으로 브로민 지수(Bromine Index) 시험(100g의 재료와 반응하는 브로민의 mg, ASTM D5776 및 ASTM D1492)을 이용해서 측정된다. 방향족 생성물에 대한 전형적인 사양은 100 미만의 브로민 지수값을 요구하고 몇몇 생성물은 20 이하를 요구한다. 아마도 발생 수준이 석유-유래 공정에서 낮기 때문에, BTX 생성물 중 유기-산소 함유량에 대해서 알려진 사양은 없다.
- [0012] 경질 올레핀을 생성하기 위한 탄화수소 스팀 크래킹의 부산물로서 생성된 열분해 가솔린("파이가스(pygas)")은, 오늘날 산업에서의 BTX 공급의 제2의 주된 공급원이다. 스팀 크래커(steam cracker)는 천연 가스 및/또는 석유 정제로부터의 에탄, 프로판, 및/또는 부탄, 또는 보다 중질의 C5+ 탄화수소 나프타 또는 천연 가스 연관-액체 및 석유 공급원으로부터의 증류 오일 공급물을 에틸렌 및 프로필렌으로 전환시키며, 이들은 중합체 생성을 위하여 하류에서 이용된다. 파이가스는 방향족 화합물, 특히 벤젠이 풍부하고, 상당한 양의 다이엔 및 사이클로-다이엔 화합물, 스타이렌, 및 사이클로-올레핀을 함유하며, 그리고 낮은 수준의 유기-황 화합물을 함유할 수 있다. 조성 범위는 30 내지 80 중량%의 방향족 화합물, 2 내지 20 중량%의 모노 올레핀, 1 내지 20 중량%의 다이-올레핀, 및 40 내지 3000 ppm의 황이다(미국 특허 제4,059,504호). 파이가스는 무시 가능한 양의 유기-질소 및 -산소 화합물을 갖는 것으로 여겨진다(미국 특허 제3,625,879호). 주로 저장 불안정성 문제로 인해, 파이가스는 다이엔 및 비닐-방향족 함유량을 저감시키기 위하여 전형적으로 수소처리되고, 이것은 검 및 타르 형성에 대항하여 생성물을 안정화시킨다. 수소처리의 제2 단계는 황 수준을 BTX 방향족 생성물 사양으로 저감시키는데 이용될 수 있다.
- [0013] CFP로부터 생성된 BTX 함유 스트림의 조성은 촉매적 개질물 또는 열분해 가솔린의 조성과는 다르므로 이로부터의 생성물을 정제시키기 위하여 상이한 도전을 제시한다. 단일 단계의 촉매적 급속 열분해 공정에서 생성된 생성물 스트림으로부터의 황, 질소 및 올레핀 함유량의 허용 가능한 수준으로 바이오매스 유래 BTX의 정제는 결코 보고되어 있지 않았다.
- [0014] 석유-유래 BTX-풍부 공정 스트림의 정제는 다년간 연구 및 개발의 활성적인 분야였지만, 과거의 공정은 CFP 공정으로부터 회수되고 분리된 특이한 BTX 혼합물을 효율적으로 취급하기 위하여 개발되어 있지 않았다. 미국 특허 출원 공개 제2012/0116138A1호에서의 Goodall 등은 바이오매스로부터 유래되거나 추출된 오일이 헤테로원자인 S, N, O 및 P뿐만 아니라 금속 또는 준금속의 제거, 수소의 첨가에 의한 이중 결합 및/또는 방향족 화합물의 포화도로 업그레이드될 수 있다는 것을 제시하고 있다. 저자들은 고농도의 S, N 및 O를 함유하는 원료 바이오오일을 정제하는 것에 관심이 있지만, 촉매적 열분해 공정으로부터 분리된 BTX-풍부 스트림의 업그레이드에 대처하지 못하고 있다. WO 2013089799 A1에서의 Flowers 등은, 용매 중의 소화에 의한 바이오매스로부터 연료를 생성하여 중간체 액체를 형성하는 공정에 이어서 "연료 블렌드 중의 임의의 남아 있는 산소, 황 또는 질소의 양을 저감시키거나 제거하기 위한 수소처리"를 포함할 수 있는 업그레이드 공정을 기술하고 있다. Flowers는 촉매적 열분해 공정으로부터 유래된 BTX-풍부 혼합물에 적용된 공정을 기술하지 못하고 그리고 올레핀 및/또는 다이엔을 동일 단계에서 수소화시키는 공정을 기술하지 못하고 있다. 미국 특허 출원 공개 제US 2011/0230693 A1호의 Riley 등은, 방향족 스트림으로부터 황을 제거하는 공정을 기술하고 있지만, 질소 화합물 또는 함산소물의 제거 또는 올레핀 및 다이엔의 수소화는 기술하지 못하고 있고, 그리고 CFP로부터 유래된 BTX-풍부 스트림에의 적용도 기술하지 못하고 있다. 미국 특허 출원 공개 제2011/0275869 A1호에서, Prochazka 등은 수소를 이용해서 혹은 수소 없이 열분해에 의해 리그닌 함유 바이오매스를 업그레이드시키는 공정을 기술하고 있고, 생성물은, 합성가스를 생산하기 위한 추가의 공정인, 방향족 화합물 풍부 탈알킬화 스트림, 방향족 화합물 풍부 비-탈알킬

화 스트림, 및 방향족 화합물-결핍 스트림을 생성하기 위하여 탈알킬화된다. 방향족 화합물-결핍 스트림은 황을 제거하기 위하여 임의로 처리될 수 있지만, 수소화 등과 같은 헤테로원자 제거 공정이 탈알킬화 또는 비-탈알킬화 방향족 화합물 스트림을 위하여 제공되지 않고, 올레핀 및/또는 다이엔 수소화가 기술되지 않으며, 그리고 질소 또는 산소 불순물의 제거도 포함되어 있지 않다.

[0015] 따라서, 촉매적 열분해 공정의 생성물 유출물로부터 생성된 방향족 생성물을 회수, 분리 및 정제시키기 위한 개선된 방법에 대한 필요성이 남아 있다. 본 발명은 뜨거운 유출물을 켄칭하고, 복합 생성물 혼합물을 분리하며, 황 및 질소 함유 불순물을 제거하고, 올레핀, 다이엔 및 합산소물을 수소화시키며 그리고 귀중한 성분을 회수하는 회수, 분리 및 정제 방법들을 제공한다.

발명의 내용

[0016] 놀랍게도 고도로 정제된 벤젠, 톨루엔 및 자일렌류(BTX) 스트림은 바이오매스를 촉매적 급속 열분해시키고, 혼합된 BTX 스트림을 수소처리에 의해 분리 및 정제시켜 황, 질소 및 산소 함유 화합물을 제거하고, 올레핀 및 다이엔을 수소화시킴으로써 생성될 수 있는 것으로 판명되었다. 일 실시형태에 있어서, 본 발명은 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 생성하는 방법을 포함하되, 해당 방법은 생성물 스트림을 (바람직하게는 물로) 켄칭하는 단계; 제1 액체상 및 제1 증기상을 분리시키는 단계; 제1 증기상으로부터 방향족 화합물을 회수하는 단계; 및 방향족 화합물의 적어도 일부를 수소처리하는 단계를 포함한다. 다른 실시형태에 있어서, 수소처리된 방향족 스트림은 50 ppmw(중량 백만분율: part per million by weight) 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 황-함유 중, 또는 25 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1ppmw 미만의 질소 함유 유기물 중, 또는 100 ppmw 미만, 또는 50 ppmw 미만, 또는 10ppmw 미만, 또는, 1 ppmw 미만의 합산소물, 또는 1,000 ppmw 미만, 또는 500 ppmw 미만, 또는 100 ppmw 미만, 또는 20 ppmw의 다이엔을 포함하거나, 또는 100 미만, 또는 50 미만, 또는 25 미만, 또는 15 미만, 또는 10 미만, 또는 이들의 일부 조합의 브로민 지수를 지닌다. 몇몇 실시형태에 있어서 제1 액체상은 유기 분획과 수성 분획으로 분리되고; 유기 분획의 전부 또는 일부는 수소처리되어 정제된 유기 상을 형성한다. 페놀, 크레졸, 또는 페놀과 크레졸의 조합의 농도는 수소처리 단계에서 적어도 50%만큼 저감될 수 있다. 몇몇 경우에, 방법은 생성물 스트림에 적용되되, 여기서 물-무함유 및 고체-무함유를 기준으로 하여, 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림은, 질량% 기준으로 계산된, 20 내지 60%, 또는 25 내지 55% 또는 30 내지 50%, 또는 적어도 20%, 또는 적어도 25%, 또는 적어도 30%의 CO를 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 공급 스트림 중 방향족 화합물의 1 중량% 미만이 수소처리 단계에서 수소화된다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에 의해 생성된 혼합된 BTX 스트림은 20 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 5 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 머캅탄 황 중을 함유한다. 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 생성하는 방법을 포함하되, 해당 방법은 생성물 스트림을 (바람직하게는 물로) 켄칭하는 단계; 제1 액체상 및 제1 증기상을 분리시키는 단계; 제1 증기상으로부터 방향족 화합물을 회수하는 단계; 및 제1 증기상을 응축시켜 제1 증기상으로부터 제2 액체상 및 제2 증기상을 생성하는 단계를 포함한다. 방향족 화합물의 적어도 일부는 제2 증기상에서 수소처리될 수 있다. 다른 실시형태는 촉매적 열분해 공정의 생성물 스트림으로부터 방향족 화학물질을 생성하는 방법을 포함하되, 해당 방법은 생성물 스트림을 (바람직하게는 물로) 켄칭하는 단계; 제1 액체상 및 제1 증기상을 분리시키는 단계; 제1 증기상을 응축시키고 제2 액체상 및 제2 증기상을 분리시키는 단계; 제1 증기상 또는 제2 증기상 또는 이들의 조합물을 접촉 용매와 접촉시켜 제3 액체상 및 제3 증기상을 생성하는 단계; 제2 액체상 및 제3 액체상으로부터 방향족 화합물을 회수하는 단계; 및 임의로 방향족 화합물의 적어도 일부를 수소처리하는 단계를 포함한다. 다른 실시형태에 있어서, 제2 액체상의 일부, 제3 액체상의 일부, 또는 제2 및 제3 액체상의 조합물의 일부가 수소처리되고; 다른 실시형태에 있어서, 제2 및 제3 액체상이 분별 시스템으로 통과하고 액체상이 벤젠-풍부 스트림, 톨루엔-풍부 스트림, 및 자일렌류-풍부 생성물 스트림으로 분별된다. 몇몇 바람직한 실시형태에 있어서, 수소처리기 반응기에 공급된 수소는 단류(once-through) 반응기를 통과하고 반응기 입구에서 재순환되지 않는다. 몇몇 바람직한 실시형태에 있어서, 수소처리기 반응기에 공급된 수소는 반응 유출물 액체로부터 분리되고 반응기로 도로 재순환된다. 몇몇 바람직한 실시형태에 있어서, 반응기로부터의 수소-풍부 유출물 증기는 수소화 반응으로부터 부산물 기체(혹은 가스)를 제거하기 위하여 아민 스크러빙 유닛에서 처리된다.

[0017] 본 발명은 또한 본 발명의 방법들 중 임의의 방법에 의해 생성된 유기 액체 생성물 스트림 또는 혼합된 BTX 스트림을 포함하고; 예를 들어, 혼합된 BTX 스트림은 50 ppmw(중량 백만분율) 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 황-함유 중을 포함하고; 혼합된 BTX 스트림은 20 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 5 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 머캅탄 황 중을 포함하거나, 또는 청구항 제1항의 방법에 의해 생성된 혼합된 BTX 스트림은 20 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 5 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 티오펜 황 중을 포함하거나;

또는 청구항 제1항의 방법에 의해 생성된 혼합된 BTX 스트림은 25 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 질소 함유 유기물 중을 포함하거나; 또는 청구항 제1항의 방법에 의해 생성된 혼합된 BTX 스트림은 100 ppmw 미만, 또는 50 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 합산소물을 포함하거나; 또는 청구항 제1항의 방법에 의해 생성된 혼합된 BTX 스트림은 1,000 ppmw 미만, 또는 500 ppmw 미만, 또는 100 ppmw 미만, 또는 20 ppmw 미만의 다이엔을 포함하거나; 또는 청구항 제1항의 방법에 의해 생성된 혼합된 BTX 스트림은 100 미만, 또는 50 미만, 또는 25 미만 또는 10 미만의 브로민 지수를 갖거나; 또는 청구항 제1항의 방법에 의해 생성된 혼합된 BTX 스트림은 1 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만, 또는 0.001 중량% 미만의 페놀 중을 포함하거나; 또는 본 발명의 방법에 의해 생성된 수소처리된 C9+ 중질 방향족 스트림은 15 ppmw 미만의 황, 또는 10 ppmw 미만의 황을 포함한다; 바람직하게는 C9+ 중질 방향족 스트림은 20 초과의 세탄가 (cetane number)를 갖는다. 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 생성되고 이어서 하이드로크래커 (hydrocracker)에서 처리되는 C9+ 방향족 화합물을 포함하는 생성물 스트림을 포함한다.

[0018] 본 발명은 또한, 예를 들어, 디젤 연료용의 블렌드스톡(blendstock)으로서의; 또는 가솔린 블렌드스톡으로서의; 또는 제트 연료 블렌드스톡으로서의 본 발명의 생성물의 용도를 제공한다.

[0019] 본 발명은 방법, 장치 및 시스템(장치 + 공정 스트림(즉, 유체 조성물)을 포함하고, 그리고 온도 또는 압력 등과 같은 조건을 특징으로 할 수 있음)을 포함한다. 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 제조된 생성물 혼합물을 포함한다. 따라서, 본 명세서에서의 설명의 어느 것이라도 본 발명의 방법, 장치, 조성물 및 시스템에 적용된다.

[0020] 본 발명의 각종 양상의 이점은 증가된 수율, 개선된 에너지 효율, 특히 바람직한 생성물 및 생성물 혼합물의 단리 및 저감된 오염, 그리고 산업적 순도 사양을 충족시키는 생성물을 포함할 수 있다.

[0021] 용어 해설

[0022] 방향족 화합물 - 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 용어 "방향족 화합물"(aromatics) 또는 "방향족 화합물"(aromatic compound)은, 예를 들어, 단일의 방향족 고리계(예컨대, 벤젠, 페닐 등) 및 융합된 다환식 방향족 고리계(예컨대 나프틸, 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸 등) 등과 같은 하나 이상의 방향족 기를 포함하는 탄화수소 화합물 또는 화합물들을 지칭하는데 이용된다. 방향족 화합물의 예는, 벤젠, 톨루엔, 인단, 인덴, 2-에틸 톨루엔, 3-에틸 톨루엔, 4-에틸 톨루엔, 트라이메틸 벤젠(예컨대, 1,3,5-트라이메틸 벤젠, 1,2,4-트라이메틸 벤젠, 1,2,3-트라이메틸 벤젠 등), 에틸벤젠, 스타이렌, 큐멘, 메틸벤젠, 프로필벤젠, 자일렌류 (예컨대, p-자일렌, m-자일렌, o-자일렌), 나프탈렌, 메틸-나프탈렌(예컨대, 1-메틸 나프탈렌), 안트라센, 9,10-다이메틸안트라센, 피렌, 페난트렌, 다이메틸-나프탈렌(예컨대, 1,5-다이메틸나프탈렌, 1,6-다이메틸나프탈렌, 2,5-다이메틸 나프탈렌 등), 에틸-나프탈렌, 하이드린덴, 메틸-하이드린덴, 및 다이메틸-하이드린덴을 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 단일-고리 및/또는 고차 고리 방향족 화합물이 또한 몇몇 실시형태에서 생성될 수 있다. 방향족 화합물은 또한 헤테로원자 치환체를 함유하는 단일 및 다수의 고리 화합물, 즉, 페놀, 크레졸, 벤조퓨란, 아닐린, 인돌, 티오펜 등을 포함한다.

[0023] 바이오매스 - 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 용어 "바이오매스"는 당해 기술분야에서의 통상의 의미를 나타내며, 재생 가능한 에너지 또는 화학물질의 임의의 유기 공급원을 지칭하는데 사용된다. 그의 주요 성분은 (1) 나무(목재) 및 모든 그 밖의 초목; (2) 농작물 및 그 폐기물(옥수수, 과일, 가지치 엔실리지(garbage ensilage), 등); (3) 조류(해조류) 및 그 밖의 해양 식물; (4) 대사 폐기물(두엄(manure), 하수 오물); 및 (5) 셀룰로오스계 도시 폐기물일 수 있다. 바이오매스 물질의 예는, 예를 들어, 문헌[Huber, G.W. et al, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," Chem. Rev. 106, (2006), pp. 4044-4098]에 기재되어 있다.

[0024] 바이오매스는 연료로서 사용하기 위하여 또는 산업용 제조를 위하여 전환될 수 있는 살아있는 그리고 최근에 죽은 생물학적 물질로서 통상 정의된다. 바이오매스로서의 기준은 연소 과정에서 탄소의 방출이 합리적으로 짧은 시간 기간에 걸쳐서 평균적으로 순수 증가를 유발하지 않도록 물질이 탄소 사이클에 최근 관여해야만 하는 것이다(이 때문에, 피트, 갈탄 및 석탄 등과 같은 화석연료들은, 이들의 연소가 대기 중 이산화탄소의 순수 증가를 유발하지 않도록 장시간 동안 탄소 사이클에 관여하지 않는 탄소를 함유하는 것으로 이 정의에 의해 바이오매스로 간주되지 않는다). 가장 통상적으로, 바이오매스는 바이오연료로서 사용하기 위하여 성장된 식물을 지칭하지만, 또한 섬유, 화학물질 또는 열의 생성을 위하여 이용되는 식물 또는 동물을 포함한다. 바이오매스는 또한 도시 폐기물, 그린 폐기물(목초 또는 화훼 잘라낸 것들 및 생울타리를 잘라낸 쪼가리들(hedge trimmings) 등과 같은 정원 또는 공원 폐기물로 구성된 생분해성 폐기물), 가축분뇨, 식품 가공 폐기물, 하수 오니, 및 목재 펄프

또는 해조류로부터의 흑액을 포함하는 농장 부산물을 비롯하여, 연료로서 태울 수 있거나 화학물질로 전환될 수 있는 생분해성 폐기물 또는 부산물을 포함할 수 있다. 바이오매스는 지질 작용에 의해 석탄, 오일 셰일 또는 석유 등과 같은 물질로 변형된 유기 물질을 배제한다. 바이오매스는, 광범위하게 그리고 전형적으로, 뿌리, 줄기, 잎, 씨앗 껍질 및 과일 모두 잠재적으로 유용한 역사, 등대풀, 해바라기, 지렁이풀, 대마, 옥수수(메이즈), 포플러, 버드나무, 사탕수수 및 기름 야자(야자유)를 비롯한 식물로부터 성장된다. 처리 장치에 도입하기 위한 원료의 처리는 해당 장치의 요구 및 바이오매스의 형태에 따라 다를 수 있다.

- [0025] 브로민 지수(Bromine Index) - 브로민 지수는 샘플 100 그램에 의해 흡수된 브로민의 양(밀리그램)이다.
- [0026] 브로민가(Bromine Number) - 브로민가는 샘플 100 그램에 의해 흡수된 브로민의 양(그램)이다.
- [0027] 촉매 - 본 발명의 맥락에서 유용한 촉매 성분은 당업자가 이해하는 바와 같이 또는 당업계에 공지된 임의의 촉매로부터 선택될 수 있다. 촉매는 반응을 촉진시키고/시키거나 반응에 영향을 미친다. 따라서, 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 촉매는 화학적 처리의 활성 에너지를 낮추고(속도를 증가시키고)/시키거나 화학 반응(예를 들어, 형상 선택적 촉매)에서 생성물 또는 중간체의 분배를 개선시킨다. 촉매화될 수 있는 반응의 예는 탈수, 탈수소화, 이성질체화, 수소 전달, 방향족화, 탈카보닐화, 탈카복실화, 알돌 축합, 분자 크래킹 및 분해, 및 이들의 조합을 포함한다. 촉매 성분은 당업자가 이해하는 바와 같이 산성, 중성 또는 염기성인 것으로 간주될 수 있다.
- [0028] 촉매적 금속 열분해를 위하여, 특히 유리한 촉매는 기공 크기(예컨대, 전형적으로 제올라이트와 연관된 메조포러스 및 기공 크기), 예컨대, 약 100옹스트롬(Å) 미만, 약 50Å 미만, 약 20Å 미만, 약 10Å 미만, 약 5Å 미만 또는 그 이하의 평균 기공 크기에 따라서 선택된 내부 기공을 함유하는 것들을 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 약 5Å 내지 약 100Å의 평균 기공 크기를 가진 촉매가 이용될 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 약 5.5Å 내지 약 6.5Å 또는 약 5.9Å 내지 약 6.3Å의 평균 기공 크기를 가진 촉매가 이용될 수 있다. 몇몇 경우에, 약 7Å 내지 약 8Å 또는 약 7.2Å 내지 약 7.8Å의 평균 기공 크기를 가진 촉매가 이용될 수 있다.
- [0029] CFP의 몇몇 바람직한 실시형태에 있어서, 촉매는 천연 유래 제올라이트, 합성 제올라이트 및 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 소정의 실시형태에 있어서, 촉매는 당업자가 이해하는 바와 같이 ZSM-5 제올라이트 촉매일 수 있다. 임의로, 이러한 촉매는 산성 부위를 포함할 수 있다. 기타 유형의 제올라이트 촉매는 특히 페리올라이트, 제올라이트 Y, 제올라이트 베타, 모데나이트, MCM-22, ZSM-23, ZSM-57, SUZ-4, EU-1, ZSM-11, (S)AIP0-31, SSZ-23을 포함한다. 다른 실시형태에 있어서, 비-제올라이트 촉매; 예를 들어, WOx/ZrO2, 인산알루미늄 등이 사용될 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 촉매는 금속 및/또는 금속 산화물을 포함할 수 있다. 적절한 금속 및/또는 산화물은, 특히, 예를 들어, 니켈, 팔라듐, 백금, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 아연, 구리, 갈륨, 및/또는 이들의 산화물의 어느 하나를 포함한다. 몇몇 경우에, 희토류 원소, 즉, 원소 57 내지 71, 세륨, 지르코늄 또는 이들의 조합에 대한 이들의 산화물 중에서 선택된 촉진제 원소는 촉매의 활성 또는 구조를 변경시키기 위하여 포함될 수 있다. 또한, 몇몇 경우에, 촉매의 특성(예컨대, 기공 구조, 유형 및/또는 산성 부위의 개수 등)은 원하는 생성물을 선택적으로 생성하기 위하여 선택될 수 있다.
- [0030] 수소처리기에 사용하기 위한 적절한 수소처리 촉매는 공지된 통상의 수소처리 촉매이고, 그리고 높은 표면적의 지지 재료, 바람직하게는 알루미늄 또는 실리카 또는 알루미늄과 실리카의 혼합물 상에 적어도 1종의 제VIII족 금속(바람직하게는 철, 코발트 및 니켈, 더욱 바람직하게는 코발트 및/또는 니켈) 및 적어도 1종의 제VI족 금속(바람직하게는 몰리브덴 및 텅스텐)으로 구성된 것들을 포함한다. 기타 적절한 수소처리 촉매는 제올라이트 촉매뿐만 아니라 귀금속 촉매를 포함하며, 여기서 귀금속은 로듐, 루테튬, 이리듐, 팔라듐 및 백금으로부터 선택된다. 하나 초과 유형의 수소처리 촉매들이 동일 반응 용기에서 사용되는 것은 본 명세서의 공정의 범위 내이다. 제VIII족 금속은 전형적으로 약 0.5 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10 중량%의 범위의 양으로 존재한다. 제VI족 금속은 전형적으로 약 1 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 12 중량%의 범위의 양으로 존재할 것이다. 이상의 내용은 수소처리에 대한 몇몇 예시적인 촉매를 기술하였지만, 기타 수소처리 및/또는 수소화탈황 촉매가 또한 특정 공급원료 및 목적으로 하는 유출물 품질에 따라서 사용될 수 있다.
- [0031] 올레핀 - 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 용어 "올레핀" 또는 "올레핀 화합물"("알켄"이라고도 알려짐)은 당업계에서 이들의 통상의 의미로 부여되고, 이중 결합에 의해 연결된 탄소 원자의 하나 이상의 쌍을 함유하는 임의의 불포화 탄화수소를 지칭하는데 이용된다. 올레핀은 환식 및 비환식(지방족) 올레핀을 둘 다 포함하며, 여기서 이중 결합은 환식(폐환) 또는 열린 사슬 그룹화의 부분을 각각 형성하는 탄소 원자들 사이에 위치된다. 또한, 올레핀은 임의의 적절한 개수의 이중 결합(예컨대, 모노올레핀, 다이올레핀, 트라이올레핀 등)을 포함할 수 있다. 2개의 이중 결합을 가진 올레핀은 종종 다이엔이라 지칭된다. 올레핀 화합물의 예는, 특히, 에텐, 프

로펜, 알렌(프로파다이엔), 1-부텐, 2-부텐, 아이소부텐(2 메틸 프로펜), 뷰타다이엔, 및 아이소프렌을 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 환식 올레핀의 예는, 특히, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 사이클로헥텐을 포함한다. 톨루엔과 같은 방향족 화합물은 올레핀으로 간주되지 않지만; 그러나 방향족 모이어티를 포함하는 올레핀은 올레핀, 예를 들어, 벤질 아크릴레이트 또는 스타이렌으로 간주된다.

[0032] **함산소물** - 함산소물은 알코올(메탄올, 에탄올 등), 산(예컨대 아세트산, 프로피온산 등), 알데하이드(예컨대, 폼알데하이드, 아세트알데하이드 등), 에스터(예컨대, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 등), 에터(예컨대, 다이메틸 에터, 다이에틸 에터 등), 치환체를 함유하는 산소를 가진 방향족 화합물(예컨대, 페놀, 크레졸, 벤조산 등), 환식 에터, 산, 알데하이드 및 에스터(예컨대, 퓨란, 푸르푸랄 등) 등과 같이 그의 구조에 적어도 하나의 산소 원자를 함유하는 임의의 유기 화합물을 포함한다.

[0033] **열분해** - 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 용어 "열분해" 및 "열분해시키는"은, 당업계에서 그들의 통상의 의미로 부여되며, 열에 의해, 바람직하게는, O₂의 첨가 없이 또는 부재 하에, 화합물, 예컨대, 고형 탄화수소계 물질의 1종 이상의 다른 물질, 예컨대, 휘발성 유기 화합물, 기체 및 코크스로의 변형을 지칭하는데 이용된다. 바람직하게는, 열분해반응실에 존재하는 O₂의 용적 분획은 0.5% 이하이다. 열분해는 촉매의 사용과 함께 또는 이의 사용 없이 일어날 수 있다. "촉매적 열분해"는 촉매의 존재 하에 수행된 열분해를 지칭하며, 이하에 더욱 상세히 설명되는 바와 같은 단계들을 포함할 수 있다. 촉매적 열분해 공정의 예는, 예를 들어, 문헌[Huber, G.W. et al, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," Chem. Rev. 106, (2006), pp. 4044-4098]에 개략적으로 설명되어 있다.

[0034] **회수** - 성분의 회수율은 반응기 유출물 스트림에 존재하는 성분의 양에 비해서 회수된 생성물 스트림(들)에 존재하는 그 성분의 분획(또는 퍼센트)이다. 예를 들어, 10그램의 생성물 A가 원료 유출물 중에 존재하고 8.5그램의 생성물 A가 회수된 생성물 스트림(들)에 존재한다면, A의 회수율은 8.5/10 또는 0.85(85%)이다.

[0035] **CFP 반응 수법** - CFP에 적합한 장치 및 공정 조건의 예는 Huber 등의 미국 특허 제8,277,643호 및 Huber 등의 미국 특허 출원 제2013/0060070A1호에 기재되며, 이들은 참고로 본 명세서에 편입된다. 바이오매스의 CFP에 대한 조건은 이하의 특징들(본 발명의 보다 넓은 양상들을 제한하는 것으로 의도되지 않음) 중 하나 또는 임의의 조합을 포함할 수 있다: 제올라이트 촉매, ZSM-5 촉매; 이하의 금속 중 1종 이상: 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 백금, 팔라듐, 은, 인, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 텅스텐, 지르코늄, 세륨, 란탄, 및 이들의 조합물을 포함하는 제올라이트 촉매; 유동층, 순환층 또는 라이저 반응기; 300°C 내지 1000°C의 범위의 작동 온도; 및/또는 0.1 내지 40의 고형 촉매-대-바이오매스 질량 비.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 바이오매스를 방향족 화합물로 전환시키기 위한 공정을 예시한 도면.
- 도 2는 바이오매스의 CFP로부터의 BTX 회수를 위한 회수 및 켄칭 시스템의 개략도.
- 도 3은 BTX 분리 및 정제 공정의 개략도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 도 1은 바이오매스를 방향족 화합물(BTX) 및 기타 성분(C9+)으로 전환시키기 위한 예시적인 공정을 예시한다. 바이오매스는 칩핑(chipping), 건조, 연마 또는 기타 처리, 또는 이들의 몇몇 조합에 의해 단계 10에서 도입되고 준비된다. 준비된 바이오매스는 재순환 기체 또는 수송 유체와 함께 CFP 반응기 내로 도입된다. CFP 반응기는 재순환 기체 또는 기타 유체의 일부에 의해 유동화된 유동층 촉매 반응기이다. CFP 반응기로부터의 생성물은 하나 이상의 사이클론에서 유체 스트림과 함께 운반되는 촉매, 미네랄, 또는 숯의 일부로부터 분리된다. 사이클론으로부터의 촉매와 반응기로부터 제거된 기타 촉매는 촉매 재생 시스템(50)에서 재생되며, 당해 시스템에서 코크스 및 숯이 연소되어 반응기로 되돌아가거나, 또는 단순히 반응기로 되돌아간다. 원료 유체 생성물은 생성물 회수 시스템(30)으로 보내지며, 여기서 액체 생성물인 벤젠, 톨루엔, 자일렌류, 나프탈렌, 함산소물, 및 기타 유용한 생성물이 켄칭되어 온도를 저감시키고, 회수되고 그리고 비응축성(non-condensable) 기체, 즉, CO, CO₂, CH₄, H₂, 및 경질 올레핀 및 파라핀, 그리고 물, 숯, 코크스, 회분, 및 촉매 미분으로부터 분리된다. 가스의 일부분은 퍼지되고, 일부분은 CFP 반응기에서 사용하기 위하여 임의로 재순환된다. BTX와 기타 생성물의 조질의 혼합물은 분리 단계(40)에서 각종 분획으로 분리되어, 수처리시스템으로 재순환되거나 보내지거나 또는 그렇지 않으면 이용될 수 있는 물 스트림, C9+, 함산소물 및 기타 물질을 함유하는 무거운 분획, 그리고 벤젠, 톨

루엔, 및 자일렌류의 각종 분획을 생성한다. C9+ 방향족 화합물로부터 분리된 조질의 BTX 스트림의 일부는 수소 처리에 의해 정제되어 S, N 및 O 함유 화합물과 포화 올레핀 및 다이엔을 제거할 수 있다. 조질의 C9+ 분획은 유사하게 수소처리에 의해 정제되어 S, N 및 O 함유 화합물 및 포화 올레핀 및 다이엔을 제거할 수 있다.

[0038] 도 2는 바이오매스 CFP 공정으로부터 벤젠, 톨루엔, 자일렌류, 함산소물, 및 C9+ 생성물을 생성하기 위한 퀘칭 및 회수 시스템의 개략도를 제시한다. 도 2에서, CFP 반응기(100)는 열교환기(110)에서 냉각되고 온도를 저감시키기 위하여 퀘칭 시스템(120)으로 보내지는 고온의 생성물 스트림을 생성한다. 열 교환기(110) 이전에, 원료 생성물 유출물은 적어도 하나의 사이클론(도 1의 (20) 참조)을 통과하여 혼합물 중 많은 고체를 제거한다. 하나의 옵션에서, 벤츄리 스크러버는 숯, 코크스, 촉매 및 회분을 포함하는 추가의 입상체를 제거하기 위하여 퀘칭 시스템의 상류에 배치된다. 퀘칭 시스템(120)은 물의 스트림을 기체 생성물 스트림과 접촉시킨다. 이 퀘칭수(quenching water)는 바이오매스의 열분해 및 접촉 전환에 의해 만들어진 반응 생성물인 물을 포함할 수 있다. 퀘칭 시스템(120)으로부터의 생성물 스트림은 물과 C9+ 방향족 화합물, 함산소물, 및 기타 화합물을 포함하는 유기물을 포함하는 응축 스트림, 및 고체, 그리고 벤젠, 톨루엔, 자일렌류, CO, CO2, CH4, N2, H2, C2-C4 올레핀 및 파라핀을 포함하는 기체/증기 생성물 스트림, 및 기타 화합물을 포함한다. 퀘칭 시스템(120)으로부터의 기체/증기 생성물 스트림은 압축기(130) 및 열교환기(131)를 통과한다. 열 교환기(131)는 스트림을 냉각시키고 회수 가능한 탄화수소 생성물을 응축시킨다. 이 냉각 및 응축은 임의로 공랭, 수랭, 또는 차가운 수랭 교환기, 또는 이들의 몇몇 조합에 의해 수행될 수 있다. 압축되고 냉각된 생성물 스트림은 3-상 분리기(140)를 통과한다. (140)으로부터의 기체 스트림(스트림(14))은 흡착기(150)로 보내져서 기체가 BTX 분리로부터 얻어진 흡수 액체 스트림 또는 이 공정으로부터 회수된 기타 액체 스트림을 함유하는 혼합된-자일렌류로 씻겨져서, 기체로부터 BTX를 회수한다. (150)으로부터의 액체 생성물(스트림(15))은 (140)으로부터의 액체 상(스트림(20))과 임의로 배합되고, 이 배합된 생성물 스트림은 도 3에 더욱 상세히 기술된 BTX 분리 유닛(200)으로 보내질 수 있다. 대안적으로, (140) 및 (150)으로부터의 액체 스트림은 도 3에서 증류 유닛(210)으로 개별적으로 보내질 수 있다. 보다 경질 성분 및 고정된 기체(CO, CO2, H2, CH4, N2, C2-C4 올레핀 및 알칸 등)를 포함하는 흡착기(150)로부터의 스트림은 부분적으로 반응기로 도로 보내져서 촉매를 유동화시키고 반응성 올레핀의 공급원을 제공하며, 이 공급원은 바이오매스의 존재 하에 반응하여 추가의 방향족 생성물을 생성할 수 있다. 반응기 유동화 및 올레핀 반응 조건에서의 과잉의 임의의 기체가 기타 처리 요구를 위해 사용되거나 연소되거나 또는 퍼지될 수 있다. 상 분리기(140)로부터의 수성 스트림은 물 퍼지 스트림으로 보내진다. 퀘칭 시스템(120)으로부터의 물 및 고비점 성분은 수성/유기물 분리기(170)로 보내진다. C9+ 방향족 화합물을 포함하는 (170)으로부터의 유기물 상(스트림(19))이 펌프(172)에 의해 펌핑되고 저장소로 보내지거나, 일부가 이 공정에서 사용될 수 있다. (170)으로부터의 물 상(스트림(17))은 펌프(171)에 의해 펌핑되고, 스트림의 일부가 임의적 공기 냉각기(180), 열교환기(181)를 통과해서 퀘칭 시스템으로 재순환된다. 필터(도시 생략)는 분리기(170) 뒤에 또는 흐름 구성에서 기타 개소에 배치되어 유기물 및 유기 물 스트림으로부터 입상체, 숯 및 촉매 미분을 제거할 수 있다. 물의 나머지는 시스템으로부터 퍼지되어 수처리에 보내진다.

[0039] 벤츄리 스크러버는 당업계에 공지되어 있고, 전형적으로 벤츄리 스크러버는 3개의 구획, 즉, 수렴 구획, 목 구획 및 발산 구획으로 이루어져 있다. 입구 기체 스트림은 수렴 구획에 진입하여, 면적이 감소함에 따라서 기체 속도는 증가한다. 액체는 목 구획에서 또는 입구에서 수렴 구획으로 도입된다. 작은 목 구획에서 극히 높은 속도에서 이동하도록 강제된 입구 기체는 그의 벽으로부터 액체를 전단하여, 무수히 많은 매우 작은 액적을 생성시킨다. 입자 및 기체 제거는 입구 기체 스트림이 작은 액적의 연무와 혼합됨에 따라서 목 구획에서 일어난다. 입구 스트림은 이어서 발산 구획을 통해 배출되고, 여기서 강제로 속도를 늦춘다. 액체 및 입상체는 벤츄리의 아래쪽에서 수집되고, 증기는 측면으로 배출된다. 하나의 비제한적인 예로서, 벤츄리 시스템은 미국 특허 제 5,279,646호에 기재되어 있으며, 이는 참고로 본 명세서에 편입된다.

[0040] 표 1은 각종 공정 스트림 중의 올레핀, 다이엔, 황, 질소 및 산소 성분의 전형적인 분포를 나타낸다. 벤젠, 톨루엔, 자일렌, BTX의 혼합 스트림, 또는 중질 방향족 화합물 스트림(C9+)에 대한 상업적 사양을 충족시키기 위하여 제거되어야만 하는 종들의 내용물 및 양은 종래의 공정에서의 수소처리에 의해 제거되는 불순물들의 혼합물과는 다르다.

표 1

[0041]

CFP 공정에서 공정 스트림 중의 전형적인 성분 농도(ppmw)(도 2 참조).			
성분	원료 생성물의 C5+ 분획	혼합된 BTX (스트림(20))	C9+ 생성물 (스트림(19))
C5-C7 올레핀	3,746	6,883	85

C5-C9 다이엔	2,201	2,550	0
황(S로서)	85	95	19
산소(O로서)	1,473	202	9,499
질소(N로서)	82	27	428

[0042] 표 2는 CFP 공정으로부터의 생성물 스트림에서 확인된 황 오염물 종의 정체를 나타낸다. 바이오매스가 비교적 보통의 농도의 황 종을 함유하고 대부분의 바이오매스 업그레이드 공정이 연료 생산을 목적으로 함에 따라서, 이들 종을 제거하기 위한 공정은 개발되지 않았다. 혼합물은 잠재적으로 증류에 의해 벤젠, 톨루엔, 자일렌류, 또는 연료 오일 등과 같은 바람직한 생성물로부터 분리될 수 없는 종들을 함유한다. 따라서 그들의 제거 공정은 상업적 화학물질의 허용가능한 품질을 생성하는 것을 필요로 한다.

표 2

[0043] CFP로부터의 BTX-풍부 액체 생성물(스트림(20))로부터의 전형적인 황 종 농도(ppmw).

황 화합물	농도, ppmw	비점, C	잠재적으로 오염된 생성물 스트림
COS	0.3	-50	연료 가스
다이메틸 설파이드	1.9	37	연료 가스
티오펜	51.5	84	벤젠
다이메틸 다이설파이드	0.7	110	톨루엔
2-메틸 티오펜	30.0	113	톨루엔
3-메틸 티오펜	27.6	115	톨루엔
2-에틸 티오펜	5.8	133	자일렌류
티오펜올	4.4	169	연료 오일(C9+)
n-부틸 설파이드	0.5	188	연료 오일(C9+)
메틸 벤조티오펜	3.5	242	연료 오일(C9+)

[0044] 표 3에서 CFP, 나프타 개질 및 분해(파이가스)에서 전형적으로 생성된 BTX 스트림들 간에 비교가 행해진다. 조성은 현저하게 상이한데 그 이유는 조질의 CFP 혼합물이 나프타 개질물 및 파이가스보다 더 큰 분획의 톨루엔을 함유하기 때문이다. 조질의 CFP 생성물은 또한 나프타 개질물보다 훨씬 더 높은 벤젠 함유량 및 파이가스보다 훨씬 높은 자일렌류 함유량을 지닌다. 조질의 CFP 생성물은 나프타 개질물 또는 파이가스보다 더 적은 C8(에틸 벤젠 + 스타이렌), 더 적은 C9+ 방향족 화합물, 그리고 더 적은 비방향족 화합물을 함유한다. 상업적 화학 사양을 충족시키도록 제거되어야 할 오염물의 혼합물은, 스트림을 수소처리함에 있어서 상이한 도전을 제시하는 CFP 공정으로부터의 조질의 BTX에 대해서 상당히 다르다. 나프타 개질물 스트림은 점토 처리기 상의 흡착에 의해 또는 선택적 수소화에 의해 제거된 오염물로서 주로 올레핀 및 당이엔을 함유하는 한편, CFP 생성물은 올레핀 및 다이엔을 함유하지만 부가적으로 제거될 필요가 있는 황, 질소, 및 산소 탄화수소 종을 함유한다. 파이가스가 CFP로부터 조질의 BTX에 비해서 상당한 양의 황 및 질소 화합물과 매우 높은 다이엔 수준을 함유하는 한편, CFP 공정 스트림은 파이가스로부터 본질적으로 존재하지 않는 함산소물 종을 함유한다. 따라서 CFP 공정으로부터의 조질의 BTX 스트림에 대한 정제 문제는 나프타 개질물 또는 파이가스에 대한 것과는 다른 그리고 더욱 복잡한 문제이다.

표 3

[0045] 종래의 방법으로부터의 BTX 스트림과 CFP 공정으로부터 생성된 BTX 스트림(스트림(20)) 중의 주된 종 및 불순물 종의 비교

성분	BTX의 공급원		
	CFP	나프타 개질물	파이가스
벤젠, 중량%	32	3	30-50
톨루엔, 중량%	47	13	15-20
자일렌류, 중량%	16	18	4-8
에틸 벤젠, 중량%	< 1	5	2-3
스타이렌, 중량%	< 1	0	3-10
중질 방향족 화합물, C9+, 중량%	< 1	16	3-13
비방향족 화합물, 중량%	1-2	45	10-20
올레핀, 중량%	< 1	< 1	3-6

유기-황 중, ppmw	10-100	< 1	300-900
머캅탄 황, ppmw	< 2	< 1	50
유기-합질소물, ppmw	50-500	< 1	5
유기-합산소물, ppmw	200-4,000	< 1	평가 안됨
다이엔, ppmw	1,000-3,000	< 5,000	> 30,000
브로민가	4 - 12	< 1	20-70

[0046] 도 3은 자일렌류(X)로부터 벤젠 및 톨루엔(BT)을 정제하고 분리시키기 위한 예비 정제 및 분리 방식을 요약하고 있다. 도 2에서의 회수 스트림으로부터의 혼합된 BTX 스트림(스트림(20))은, 도 2에서의 흡수기(150)로부터의 액체 스트림과 배합되고, 임의로 상승된 압력으로 압축되고, 열교환기(202)에서의 뜨거운 혼합된-자일렌류 생성물과 가열되거나 또는 다르게는 가열되어, 스트림(29)을 형성하고, 이어서 수소처리기(260)로 보내진다. 수소 함유 기체의 스트림이 또한 수소처리기(260)로 공급된다. 황 및 질소 화합물은 수소화되어 H₂S, COS 및 NH₃를 생성하고, 이들 중 일부는 스트림(30)으로부터 수소처리기로 배출된다. 합산소물은 수소처리기(260)에서 수소화되어 물을 형성할 수 있다. 스트림(29) 중의 올레핀 및 다이엔은 또한 수소처리기(260)에서 수소화된다. 일 실시형태에 있어서, 수소처리는 2단계로 수행된다. 수소처리기(260)로부터의 액체 생성물은 증기-액체 분리기(270)로 공급된다. 증기-액체 분리기로부터의 기체 스트림(32)은 다른 공정으로 보내질 수 있거나, 또는 임의로 아민 스크러버(amine scrubber)(도시 생략)에서 스크러빙되어 H₂S, NH₃ 및 기타 화합물을 제거하고, 이어서 압축되고(도시 생략) 수소처리기(260)로 재순환된다. 증기-액체 분리기(260)로부터의 액체 생성물 스트림(31)은 임의로 열교환 또는 기타 방법에 의해 냉각되고, 압력은 조절되고, 이어서 냉각, 감압된 스트림이 증류 칼럼(210)으로 공급된다.

[0047] 증류 칼럼(210)은, 천연 가스 소성로를 이용한 재비등과 같은 기타 방법이 본 발명의 범위 내인 것으로 상정되지만, 고압 스팀으로 테이크-오프(take-off) 스트림을 재비등시킴으로써 가열된다. BT 혼합물을 포함하는 생성물의 경질 분획은 응축기(212)를 통과하고, 응축된 액체는 수집기(230)에 수집된다. 이 보다 경질의 분획은 임의로 공기 냉각, 수냉각 또는 차가운 수 냉각, 또는 이들의 몇몇 조합일 수 있다. 응축된 액체의 분획은 펌프(240)를 통해서 증류 칼럼(210)으로 되돌아가고, BT 스트림의 나머지는 추가의 정제를 위하여 저장소에 보내진다. BT 응축으로부터의 오버헤드 증기는 CO 퍼니스 보일러에서 연소되어 스팀을 발생하거나, 또는 임의로 조합된 사이클 구성에서 전기를 발전시키기 위하여 가스 터빈으로 보내지거나, 또는 열 산화기 또는 플래어로 보내지거나, 또는 CFP 공정에서 이용될 수 있거나, 또는 다른 곳에서 사용될 수 있다. 수집기(230)에서 수집되는 응축된 수성 상은 수처리로 보내진다. 자일렌류 풍부 분획의 일부는 증류 칼럼(210)으로부터 펌프(220)를 통해서 펌핑되어 유입되는 조질의 BTX 혼합물을 가열하고, 열교환기(204)에서 냉각되고, 도 2의 흡착기(150)로 보내진다. 자일렌류 풍부 분획의 나머지는 저장소 및 추가의 정제로 보내진다. 증류 칼럼(210)(스트림(25))으로부터의 바닥 단부들은 스팀(도시 생략)을 상승시키도록 열 교환되고, 임의로 냉각되고, 펌프(250)를 통해서 저장소로 펌핑되거나 더욱 업그레이드된다. 도 2로부터의 스트림(19)과 도 3으로부터의 스트림(25)은 임의로 배합되고 그리고 임의로 제2 수소처리기로 보내지거나, 또는 각각 개별적으로 수소처리될 수 있다.

[0048] 도 2에서 흡착기(150)는 당업자에게 공지된 통상의 흡착기 시스템일 수 있다. 흡착기는 충전 상 흡착기일 수 있다. 바람직한 흡착기 용매는 혼합된-자일렌류 스트림이다. 혼합된-자일렌류 스트림이 흡착기 유체로서 사용될 경우, 흡착기는 -20 내지 50C, 또는 -5 내지 30C, 또는 가장 바람직하게는 5C 내지 10C의 비교적 낮은 작동 온도에서 작동된다. 흡착기는 100 kPa 내지 2000 kPa, 또는 200 kPa 내지 2000 kPa, 또는 가장 바람직하게는 500 kPa 내지 1500 kPa의 상승된 압력에서 작동된다. 액체 혼합된 자일렌류 대 흡착기(150)용의 증기의 공급비는 물 기준으로 즉, 증기의 물로 나눈 혼합된 자일렌류의 물로 0.001 내지 2, 또는 0.002 내지 1, 또는 0.005 내지 0.5, 또는 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.1, 또는 0.1 미만, 0.05 미만, 또는 0.02 미만의 범위일 수 있다. 증류 칼럼(210)은 당업자에게 공지된 바와 같은 통상의 증류 칼럼일 수 있고, 이는 적어도 5 또는 적어도 10 또는 적어도 20 또는 적어도 30, 또는 적어도 50개의 증류의 이론적 판 또는 단일 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서 증류 칼럼(210)은 수소처리기(260) 전에 배치될 수 있다.

[0049] 도 3에서의 수소처리기(260)는 탄화수소 포화를 증가시키고, 황 함유 화합물의 농도를 저감시키며, 그리고 공급 스트림의 질소 화합물의 농도를 저감시키는데 유효한 분자 상호작용이 일어날 수 있는 충분한 온도에서 그리고 시간 동안 원료 BTX 액체를 수소와 함께 효과적으로 합치는 임의의 반응기 설계일 수 있다. 수소화는 기상에서 또는 다상 삼상층 반응기(multi-phase trickle bed reactor)에서 일어날 수 있다. 처리에 이용되는 반응 조건은 선택된 특정 반응기 설계 및 개별의 중의 농도에 부분적으로 좌우될 것이지만, 약 20℃ 내지 약 350℃의 반응 온도 및 약 5 바(bar) 내지 약 100 바의 기체 압력이 통상 바람직하다. 유리하게는, 이 접촉 단계는 0.1 hr-1

초과의 액 공간 속도(liquid hourly space velocity)에서 수행될 수 있다.

- [0050] 반응기 작동 조건에서 수소처리기 중의 기체 대 액체의 용적비("G:L 비")는 약 0.1 내지 20:1, 더욱 전형적으로 0.1 내지 약 10:1의 범위일 수 있다. 본 발명의 공정은 하나 이상의 수소처리기 반응기 용기를 가진 시스템에서 수행될 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 시스템은 상류 용기로부터의 유출물이 하류 용기를 위한 공급물을 포함하도록 일렬로 연결된 2개 이상의 반응기 용기를 포함한다. 반응기 용기는 촉매를 함유하는 1개 이상의 촉매상을 포함할 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 반응기 용기는 2개 이상의 촉매상을 포함할 수 있고 있거나 반응기 시스템은 2개 이상의 반응기 용기를 포함할 수 있다. 일반적으로, 각 반응기 용기는 상류 반응기 용기로부터의 혼합된 BTX 공급물 또는 유출물용 및 수소-함유 처리 가스용 등과 같은 1개 이상의 입구를 포함할 것이다. 용기는 BTX 생성물(유출물) 및/또는 배출된 처리 가스용 등과 같은 1개 이상의 출구를 더 포함할 것이다. 임의로 가스 주입 포트들은 온도를 제어하고 혼합을 개선시키기 위하여 반응기 길이를 따라 이격되어 있을 수 있다. 임의로, 액체 재분배 고정구들이 액체 분배 및 기체-액체 혼합을 개선시키기 위하여 수소처리기의 단계들 사이에 배치될 수 있다.
- [0051] 수소처리기 촉매상들은 상향 흐름, 하향 흐름, 수평 흐름 구성을 포함하는 임의의 적절한 모드에 따라서 작동될 수 있다. 또한, 촉매상들은 병류 또는 향류 기체/액체 흐름을 이용해서 작동될 수 있다. 병류 흐름에서, 기체 및 액체는 동일 방향으로 이동하는 한편, 향류 흐름에서, 기체 및 액체는 반대 방향으로 이동한다. 촉매상 구성 및 흐름 방식의 임의의 조합이 적합한데, 예를 들어, 상이한 구성 및 흐름 방식 하에 독립적으로 작동하는 다수의 반응기를 구비한 시스템을 포함한다.
- [0052] 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서, 방법은 미반응 수소가 수소처리 공정에서 효율적으로 사용될 수 있도록 수소-함유 처리 가스의 미반응 부분을 수소처리 반응기로 도로 재순환시키는 능력을 포함한다. 따라서, 몇몇 실시형태에 있어서, 반응기는 가스가 재순환되게 허용하는 입구 밸브 및 출구 밸브를 구비한다. 다른 실시형태에 있어서, 재순환 가스가 반응기 내로의 주입 전에 수소-함유 처리 가스에 첨가된다. 전형적으로 재순환 스트림은 반응기에 재도입되기 전에 스크러빙되어 NH₃, H₂S, COS, 및 기타 바람직하지 않은 성분을 제거한다.
- [0053] 수소처리기에서 사용하기에 적합한 수소처리 촉매는 임의의 공지된 통상의 수소처리 촉매이고, 높은 표면적의 지지 재료, 바람직하게는 알루미늄 또는 실리카 또는 알루미늄과 실리카의 혼합물 상에 적어도 1종의 제VIII족 금속(바람직하게는 철, 코발트 및 니켈, 더욱 바람직하게는 코발트 및/또는 니켈) 및 적어도 1종의 제VI족 금속(바람직하게는 몰리브덴 및 텅스텐)으로 구성된 것들을 포함한다. 기타 적절한 수소처리 촉매는 제올라이트 촉매뿐만 아니라 귀금속 촉매를 포함하며, 여기서 귀금속은 로듐, 루테튬, 이리듐, 팔라듐 및 백금으로부터 선택된다. 하나 초과의 유형의 수소처리 촉매들이 동일 반응 용기에서 사용되는 것은 본 명세서의 공정의 범위 내이다. 제VIII족 금속은 전형적으로 약 0.5 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10 중량%의 범위의 양으로 존재한다. 제VI족 금속은 전형적으로 약 1 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 12 중량%의 범위의 양으로 존재할 것이다. 이상의 내용은 수소처리에 대한 몇몇 예시적인 촉매를 기술하였지만, 기타 수소처리 및/또는 수소화탈황 촉매가 또한 특정 공급원료 및 목적으로 하는 유출물 품질에 따라서 사용될 수 있다. 촉매 및 수소처리 조건은 수소처리기에 대한 공급물에서 방향족 화합물 중의 방향족 탄소-탄소 결합의 5% 미만, 또는 2% 미만, 또는 1% 미만의 수소화를 달성하기 위하여 선택될 수 있다. 본 명세서에 기재된 켄칭 시스템은 CFP 공정으로부터 생성물을 회수함에 있어서 다양한 이점을 지닌다. 켄칭은 생성물 증기를 냉각시키고 중질의 방향족 화합물, 및 함산소물과 함께 반응 생성물인 물을 응축시킨다. 켄칭 시스템에 대한 전체 생성물 입구 온도는 200 내지 620C, 또는 400 내지 550C, 또는 바람직하게는 425 내지 500C의 범위일 수 있다. 물 대 공급 기체의 비는 중량으로 0.1:1 내지 100:1, 또는 중량으로 0.5:1 내지 20:1 또는 중량으로 1:1 내지 10:1, 또는 중량으로 2:1 내지 5:1의 범위일 수 있다. 물을 이용한 켄칭은 대부분의 중질의 C₉₊ 탄화수소, 함산소물, 예컨대, 페놀 및 크레졸을 제거하여, 그렇지 않으면 C₉₊ 물질, 예컨대, 나프탈렌(융점 80°C)의 일부 성분의 높은 융점으로 인해 가능하지 않은 냉각에 의해 더욱 하류 증기 처리를 가능하게 한다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서, 도 2에서 켄칭 시스템(12)으로부터 오버헤드 증기 스트림(12)의 온도는 10°C 내지 200°C, 또는 20°C 내지 150°C, 또는 30°C 내지 100°C, 또는 40°C 내지 80°C, 또는 50°C 내지 70°C이다. 켄칭 시스템으로부터의 증기 스트림의 오버헤드 압력은 100 kPa 내지 2000 kPa, 또는 150 kPa 내지 1500 kPa, 또는 200 kPa 내지 1000 kPa, 또는 300 kPa 내지 700 kPa의 범위일 수 있다. 켄칭으로부터의 오버헤드 증기는 대부분의 방향족 화합물을 함유한다. 이 증기는 이어서 더욱 가공처리되어 BTX 및 기타 방향족 화합물을 회수할 수 있다.
- [0054] 켄칭은 또한 반응기 사이클론으로부터 반송되는 슛, 코크스, 회분 및 촉매 미분 등과 같은 입상체 물질을 제거하는 물 세정액으로서 기능할 수 있다. 이들 입자는 액체 상에서 수집될 수 있고, 그리고 여과 또는 기타 당업자에게 공지된 기타 하류 처리 단계에 의해 시스템으로부터 제거될 수 있다. 수집된 고체는 임의로 촉매 재생

단계로 되돌아갈 수 있거나, 또는 귀중한 성분의 분리 및 회수를 위하여 수집될 수 있다. 물 켄칭 시스템에서 미세한 입상체의 제거는 기타 하류 장비, 특히 재순환 압축기가 손상되는 것을 방지한다. 다른 이점은, 켄칭에 필요한 물이 기동에 필요한 물 이외의 물 공급원과는 독립적으로 공정을 제공하는 대기 상태에서 작동하고 있을 경우 이 공정에서 생성될 수 있다는 점이다.

[0055] 본 발명의 바람직한 실시형태는 생성물 회수에서 혼합된-자일렌류 스트림을 이용한다. 다른 바람직한 실시형태는 자일렌류, 나프탈렌, C9+ 혼합물, 또는 이들의 몇몇 조합물 등과 같은 공정에서 이미 존재하는 스트림인 흡착제 유체(용매)를 이용하고, 따라서 공정으로 도입할 새로운 용매는 필요로 하지 않는다. 다른 실시형태에 있어서, 열교환기(131)를 빠져나가는 압축되고 냉각된 스트림은 별도의 3-상 분리기(140)의 사용 없이 직접 흡착기(150)에 투입된다. 이 경우에, 흡착기(150)는 3상을 분리할 뿐만 아니라 증기로부터 유기 액체 상으로 방향족 화합물을 흡착시키는 기능을 한다. 혼합된-자일렌 측류 커트 등과 같은 BTX 칼럼으로부터의 스트림은 용매를 발생시킬 목적으로 역할할 수 있거나, 또는 C9+/물 분리기로부터 회수될 수 있고, 따라서 용매 추출/회수 시스템에 대한 필요가 없다. 공정 및 회수 구성에 이미 존재하는 스트림의 사용은 상당한 경제적 이점을 제공하고 그리고 기동 시 이외의 용매 공급과는 독립적으로 공정을 제공한다.

[0056] 임의로, 도 2 및 도 3에 도시된 자일렌류 스트림 이외의 용매는 켄칭된 생성물 증기로부터 BTX 생성물을 회수하기 이용될 수 있다. 기타 잠재적인 용매는 스트림(19, 22 또는 25) 등과 같은 탄화수소 화합물의 혼합물, 또는 이의 분획, 벤젠과 톨루엔보다 높은 비점을 지니고 방향족 화합물을 용해시키는 상기 공정으로부터 유래된 임의의 용매, 또는 통상의 불포화물 가스 공장에서 사용되는 증질의 탄화수소 스트림을 포함한다. 가스 공장 용매는 증발물 범위에서 탄화수소 비점을 포함하고, 그리고 바이오-디젤 스트림을 포함할 수 있다.

[0057] CFP 공정은 400°C 이상의 온도에서 수행될 수 있고, 도 1에서 (100)으로부터의 생성물 스트림은 전형적으로 300 내지 650°C, 또는 400 내지 575°C, 또는 500 내지 550°C의 온도 및 100 kPa 내지 1500 kPa, 또는 200 kPa 내지 1000 kPa, 또는 300 kPa 내지 700 kPa, 또는 적어도 200 kPa, 또는 적어도 300 kPa 또는 적어도 400 kPa의 압력에 있다. (압력은 절대 압력으로서 표현된다.) (100)으로부터의 원료 생성물 스트림은 방향족 화합물, 올레핀, 함산소물, 파라핀, H₂, CH₄, CO, CO₂, 물, 숯, 회분, 코크스, 촉매 미분, 및 기타 화합물의 호스트를 포함한다. 물-무함유 및 고체-무함유를 기준으로 하여, 원료 생성물 스트림은, 질량%를 기준으로 하여 계산된, 20 내지 60%, 또는 25 내지 55% 또는 30 내지 50%, 또는 적어도 20%, 또는 적어도 25%, 또는 적어도 30%의 CO를 포함할 수 있다. 물-무함유 및 고체-무함유를 기준으로 하여, 원료 생성물 스트림은, 질량%를 기준으로 하여 계산된, 10 내지 50%, 또는 15 내지 40%, 또는 20 내지 35%, 또는 적어도 5%, 또는 적어도 10%, 또는 적어도 15%, 또는 적어도 20%의 CO₂를 포함할 수 있다. 물-무함유 및 고체-무함유를 기준으로 하여, 원료 생성물 스트림은, 질량%를 기준으로 하여 계산된, 0.1 내지 2.0, 또는 0.2 내지 1.5, 또는 0.3 내지 0.75%, 또는 적어도 0.1%, 또는 적어도 0.2%, 또는 적어도 0.3%, 또는 10% 미만, 또는 5% 미만, 또는 1% 미만의 H₂를 포함할 수 있다. 물-무함유 및 고체-무함유를 기준으로 하여, 원료 생성물 스트림은, 질량%를 기준으로 하여 계산된, 2 내지 15, 또는 3 내지 10, 또는 4 내지 8%, 또는 15% 미만, 또는 10% 미만, 또는 8% 미만의 CH₄를 포함할 수 있다. 물-무함유 및 고체-무함유를 기준으로 하여, 원료 생성물 스트림은, 질량%를 기준으로 하여 계산된, 2 내지 40, 또는 3 내지 35 또는 4 내지 30%, 또는 40% 미만, 또는 35% 미만, 또는 30% 미만, 또는 20% 미만의 BTX를 포함할 수 있다. 물-무함유 및 고체-무함유를 기준으로 하여, 원료 생성물 스트림은, 질량%를 기준으로 하여 계산된, 0.1 내지 10%, 또는 0.2 내지 5%, 또는 0.3 내지 3%, 또는 5% 미만, 또는 3% 미만, 또는 2% 미만의 함산소물을 포함할 수 있다. 물-무함유 및 고체-무함유를 기준으로 하여, 원료 생성물 스트림은, 질량%를 기준으로 하여 계산된, 1 내지 15%, 또는 2 내지 10%, 또는 3 내지 6%의 C₂-C₄, 또는 적어도 1%, 또는 적어도 2%, 또는 적어도 3%의 올레핀을 포함할 수 있다. 물-무함유 및 고체-무함유를 기준으로 하여, 원료 생성물 스트림은 증기 혼합물을 포함할 수 있되, 여기서 CO와 CO₂의 합계는 질량%를 기준으로 하여 계산된 30 내지 90, 또는 40 내지 85, 또는 50 내지 80%이다.

[0058] 켄칭수는 -5 내지 100°C, 또는 20 내지 60°C, 또는 30 내지 55°C, 또는 35 내지 50°C의 온도에서 켄칭 시스템(120)에 투입된다. 열 교환기(110)는 전형적으로 원료 생성물 스트림을 250 내지 600°C, 또는 350 내지 550°C, 또는 400 내지 500°C의 온도로 냉각시킨다. 도 1에서 열교환기(131)로부터의 켄칭된, 압축된, 냉각된 생성물 스트림은 -30 내지 60°C, 또는 -15 내지 40°C, 또는 -5 내지 30°C, 또는 0 또는 10°C의 온도 및 100 내지 8000 kPa, 또는 500 내지 4000 kPa, 또는 600 내지 2000 kPa의 압력에서 유지된 상 분리기(140)에서 분리될 수 있다. 분리기(140)로부터의 유기 증기상은 온도 -30 내지 60°C, 또는 -15 내지 40°C, 또는 -5 내지 30°C, 또는 0 내지 10°C의 온도, 그리고 100 내지 7000 kPa, 또는 300 내지 4000 kPa, 또는 400 내지 1000 kPa의 압력에서

흡착기(150)에서 자일렌류(또는 다른 용매) 스트림의 압력에서 접촉된다.

- [0059] 조질의 BTX 스트림은 도 3에서 (202)에서의 혼합된 자일렌류 스트림에 대한 열 교환에 의해 가열되며 여기서 BTX 스트림은 -10 내지 150℃, 또는 0 내지 50℃, 또는 2 내지 20℃의 온도에서 투입되고, 혼합된 자일렌류 스트림은 증류 단계(210)로 통과하기 위하여 50 내지 300℃, 또는 100 내지 225℃, 또는 150 내지 200℃의 온도에서 투입된다.
- [0060] 도 3에서의 조질의 BTX 스트림(29)은 5 내지 85 중량%, 또는 10 내지 70 중량%, 또는 20 내지 55 중량%, 또는 25 내지 40 중량%의 벤젠, 10 내지 95 중량%, 또는 20 내지 80 중량%, 또는 30 내지 65 중량%, 또는 35 내지 55 중량%의 톨루엔, 2 내지 40%, 또는 5 내지 30 중량%, 또는 10 내지 25 중량%의 자일렌류를 포함할 수 있고, 에틸 벤젠, 스타이렌, 및 기타 방향족 화합물이 각각 5 중량% 미만, 또는 3 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만, 그리고 비방향족 화합물이 10 중량% 미만, 또는 5 중량% 미만, 또는 3 중량% 미만 포함될 수 있다. 조질의 BTX 스트림(29)은 적어도 1 ppmw(중량 백만분율), 또는 적어도 10 ppmw, 또는 적어도 50 ppmw의 황-함유 종을 포함할 수 있다. 조질의 BTX 스트림(29)은 20 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 5 ppmw 미만, 또는 2 ppmw 미만의 머캅탄 황 종을 포함할 수 있다. 조질의 BTX 스트림(29)은 적어도 100, 또는 적어도 50, 또는 적어도 20, 또는 적어도 10, 또는 적어도 2 ppmw의 티오펜 황 종(티오펜 및 치환된 티오펜류)를 포함할 수 있다. 조질의 BTX 스트림(29)은 적어도 5, 또는 적어도 10, 또는 적어도 25 ppmw의 질소 함유 유기물 종을 포함할 수 있다. 조질의 BTX 스트림(29)은 적어도 10, 및 적어도 50 및 적어도 100 ppmw의 황산소물을 포함할 수 있다. 조질의 BTX 스트림(29)은 적어도 50, 또는 적어도 500, 또는 적어도 1,000 ppmw의 다이엔을 포함할 수 있고, 그리고 적어도 1, 또는 적어도 2, 또는 적어도 3의 브로민가를 지닐 수 있다.
- [0061] 도 3에서의 수소처리된 BTX 스트림(29)은 5 내지 85 중량%, 또는 10 내지 70%, 또는 20 내지 55%, 또는 25 내지 40중량%의 벤젠, 10 내지 95중량%, 또는 20 내지 80%, 또는 30 내지 65중량%, 또는 35 내지 55중량%의 톨루엔, 2 내지 40중량%, 또는 5 내지 30중량%, 또는 10 내지 25중량%의 자일렌을 포함할 수 있고, 에틸 벤젠, 스타이렌, 및 기타 방향족 화합물은 각각 5중량% 미만, 또는 3중량% 미만, 또는 1중량% 미만, 그리고 비방향족 화합물은 10중량% 미만, 또는 5중량% 미만, 또는 3중량% 미만 포함될 수 있다. 수소처리된 BTX 스트림(31)은 50 ppmw(중량 백만분율) 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 황-함유 종을 포함할 수 있다. 수소처리된 BTX 스트림(31)은 20 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 5 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 머캅탄 황 종을 포함할 수 있다. 수소처리된 BTX 스트림(31)은 100 ppmw 미만, 또는 50 ppmw 미만, 또는 20 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 5 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 티오펜 황 종을 포함할 수 있다. 조질의 BTX 스트림(31)은 25 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 질소 함유 유기물 종을 포함할 수 있다. 수소처리된 BTX 스트림(31)은 100 ppmw 미만, 50 ppmw 미만, 또는 10 ppmw 미만, 또는 1 ppmw 미만의 황산소물을 포함할 수 있다. 수소처리된 BTX 스트림(31)은 1,000 ppmw 미만, 또는 500 ppmw 미만, 또는 100 ppmw 미만의 다이엔을 포함할 수 있고, 그리고 100 미만, 또는 50 미만, 또는 25미만의 브로민 지수를 지닐 수 있다. 수소처리된 BTX 스트림(31)은 1 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만, 또는 0.001 중량% 미만의 폐놀 종을 포함할 수 있다.
- [0062] (210)에서 BTX 풍부 스트림의 증류는 트레이, 버블 캡, 충전된 칼럼 등과 같은 통상의 증류 장비를 이용해서 통상의 방법에 의해 달성될 수 있다. 증류는 대기중보다 낮은 압력에서 또는 대기압에서, 또는 더 높은 압력에서 수행될 수 있다. 통상적으로, 이 증류는 1 내지 1,000 kPa, 또는 10 내지 500 kPa의 압력에서 수행될 것이고, 100 내지 400 kPa의 압력이 바람직하다.
- [0063] 벤젠 및 톨루엔(일괄적으로 BT) 풍부 스트림(27)은 이 공정의 생성물 스트림이다. 스트림(27)은 적어도 80중량%, 적어도 85중량%, 적어도 90중량%, 적어도 92중량%, 또는 80 내지 99중량%, 또는 85 내지 97중량%, 또는 90 내지 95중량%의 BT를 포함할 수 있다. 스트림(27)은 적어도 25중량%, 또는 적어도 30중량%, 또는 적어도 35중량%, 또는 25 내지 70중량%, 또는 30 내지 60중량%, 또는 35 내지 50중량%의 벤젠을 포함할 수 있다. 스트림(27)은 적어도 30중량%, 또는 적어도 35중량%, 또는 적어도 40중량%, 또는 30 내지 80중량%, 또는 35 내지 70중량%, 또는 40 내지 60중량%의 톨루엔을 포함할 수 있다. 스트림(27)은 2중량% 미만, 또는 1중량% 미만, 또는 0.5중량% 미만의 황산소물, 또는 0.1중량% 미만의 황산소물을 포함한다.
- [0064] 생성물 스트림(28)은 혼합된 자일렌류 생성물 스트림을 포함한다. 스트림(28)은 적어도 50중량%, 또는 적어도 60중량%, 또는 적어도 70중량%, 또는 50 내지 95중량%, 또는 60 내지 90중량%, 또는 70 내지 85중량%의 자일렌류(p-, o- 및 m-자일렌류)를 포함할 수 있다. 생성물 스트림(28)은 25중량% 미만, 또는 20중량% 미만, 또는 15 중량% 미만, 또는 12중량% 미만, 또는 1 내지 25중량%, 또는 3 내지 20중량%, 또는 5 내지 15중량%의 벤젠 + 톨

루엔을 포함할 수 있다. 생성물 스트림(28)은 20중량% 미만, 또는 15중량% 미만, 또는 10중량% 미만, 또는 0.1 내지 20중량%, 또는 1 내지 15중량%, 또는 5 내지 10중량%의 나프탈렌을 포함할 수 있다.

[0065] 오버헤드 혼합 BT 스트림은 다른 분별 칼럼(도시 생략)에서 하류에서 더욱 분리되거나, 벤젠 및 톨루엔은 그 구성이 허용하는 경우, 예를 들어, 분할된 벽 칼럼인 경우, 이 칼럼에서 분리될 수 있다. BTX 분리 칼럼(210)은 분별기뿐만 아니라 자일렌 스트리퍼로서 기능한다. 혼합된 자일렌류는 파라-, 메타- 및 오쏘-자일렌으로 더욱 분리하기 위하여 칼럼의 바닥부에 남긴다. 자일렌의 이성질체를 분리하기 위한 통상의 공정은 당업자에게 공지되어 있다.

[0066] C9+ 방향족 화합물 및 기타 화합물을 함유하는 중질 탄화수소 스트림은 디젤, 제트 또는 가솔린 블렌드스톡으로서 사용될 수 있다. 임의로 C9+ 방향족 화합물 및 기타 화합물을 함유하는 중질의 탄화수소 스트림은 보다 경질의 분획으로 수소분해되고, 분리되어, 디젤, 제트 또는 가솔린 블렌드스톡으로서 사용될 수 있다.

[0067] 표 6은 CFP에 의해 생성되고 본 발명의 공정에 의해 정제된 전형적인 수소처리된 BTX 스트림의 조성을 나타낸다. 황, 질소 및 산소 함유 화합물의 농도가 CFP 생성물 분리 및 정제 공정에서 이들 매우 낮은 수준으로 저감될 수 있는 것은 놀라운 일이다. 또한 벤젠, 톨루엔 및 자일렌류의 농도가 CFP 생성물 분리 및 정제 공정에서 매우 낮은 수준에서의 비방향족 화합물과 함께 매우 높은 수준에서 유지될 수 있고, 그리고 벤젠, 톨루엔 및 자일렌류의 농도가 CFP 생성물 분리 및 정제 공정에서의 그러한 낮은 수준에서의 브로민 지수를 가진 매우 높은 수준에서 유지될 수 있는 것도 놀라운 일이다.

표 6

[0068]

수소처리된 CPF BTX 스트림의 조성	
조성, 중량%	CFP로부터의 정제된 BTX 스트림
벤젠	32
톨루엔	47
자일렌류	16
에틸 벤젠	< 1
스타이렌	< 1
중질 방향족 화합물, C9+	< 1
비방향족 화합물	1-2
조성, 중량ppm	
유기-황 화합물, ppmw	< 1
머캅탄 황 화합물, ppmw	< 1
유기-질소 화합물, ppmw	< 1
유기-산소 화합물, ppmw	<1
브로민 지수	20

표 4

도 2에 대한 스트림 농도(중량%) 및 특성.

도 3에서의 스트림 라벨	10	11	12	16	17	18	19	13	20	14	22	15	5
압력, kPa	441	401	371	371	371	301	371	1101	901	901	1001	850	801
온도, C	578	475	56	115	115	40	115	164	5	5	5	6	8
H2	0.41	0.41	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.00	0.58	0.00	0.00	0.50
CO	36.16	36.16	45.10	0.07	0.07	0.07	0.03	45.10	1.15	51.50	0.00	1.01	51.96
CO2	25.44	25.44	31.63	0.44	0.44	0.44	0.39	31.63	5.78	35.49	0.00	4.94	35.53
CH4	4.98	4.98	6.20	0.01	0.01	0.01	0.02	6.20	0.49	7.06	0.00	0.48	7.10
프로판	0.08	0.08	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.06	0.11	0.00	0.05	0.10
에틸렌	2.08	2.08	2.59	0.00	0.00	0.00	0.03	2.59	0.21	2.95	0.00	0.32	2.96
프로필렌	0.99	0.99	1.24	0.00	0.00	0.00	0.02	1.24	0.55	1.36	0.00	0.53	1.33
C4-C7 올레핀	0.11	0.11	0.14	0.00	0.00	0.00	0.01	0.14	0.62	0.09	0.00	0.33	0.06
C4-C7 파라핀	0.12	0.12	0.15	0.01	0.01	0.01	0.02	0.15	0.62	0.09	0.37	0.57	0.08
벤젠	2.51	2.51	3.13	0.01	0.00	0.00	0.65	3.13	27.13	0.48	0.00	7.13	0.00
톨루엔	3.74	3.74	4.63	0.01	0.00	0.00	2.13	4.63	44.51	0.22	10.96	11.45	0.07
p-자일렌	0.46	0.46	0.56	0.00	0.00	0.00	0.94	0.56	5.54	0.01	26.58	21.80	0.05
m-자일렌	0.69	0.69	0.84	0.01	0.00	0.00	1.45	0.84	8.30	0.01	38.74	31.84	0.07
o-자일렌	0.18	0.18	0.22	0.00	0.00	0.00	0.58	0.22	2.19	0.00	10.83	8.98	0.01
에틸벤젠	0.07	0.07	0.09	0.00	0.00	0.00	0.13	0.09	0.87	0.00	4.20	3.46	0.01
프로필벤젠	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.07	0.06	0.00
큐렌	0.06	0.06	0.07	0.00	0.00	0.00	0.33	0.07	0.74	0.00	3.77	3.15	0.00
1,2,3-트라이메틸벤젠	0.05	0.05	0.02	0.01	0.00	0.00	2.72	0.02	0.16	0.00	0.76	0.64	0.00
스타이렌	0.05	0.05	0.06	0.00	0.00	0.00	0.20	0.06	0.58	0.00	2.87	2.39	0.00
벤조퓨란	0.02	0.02	0.00	0.06	0.06	0.06	0.39	0.00	0.04	0.00	0.20	0.17	0.00
아닐린	0.01	0.01	0.00	0.03	0.03	0.03	0.24	0.00	0.02	0.00	0.08	0.06	0.00
인돌	0.01	0.01	0.00	0.03	0.03	0.03	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
인덴	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	1.67	0.00	0.01	0.00	0.06	0.05	0.00
나프탈렌	0.80	0.80	0.00	0.23	0.01	0.01	66.13	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
2-메틸나프탈렌	0.40	0.40	0.01	1.15	1.10	1.10	15.23	0.01	0.07	0.00	0.02	0.02	0.00
페놀	0.05	0.05	0.00	0.23	0.23	0.23	0.57	0.00	0.03	0.00	0.15	0.12	0.00
m-크레졸	0.17	0.17	0.01	0.53	0.51	0.51	5.20	0.01	0.10	0.00	0.33	0.28	0.00
물	20.32	20.32	2.69	97.15	97.48	97.48	0.58	2.69	0.16	0.07	0.00	0.13	0.06
합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0069]

표 5

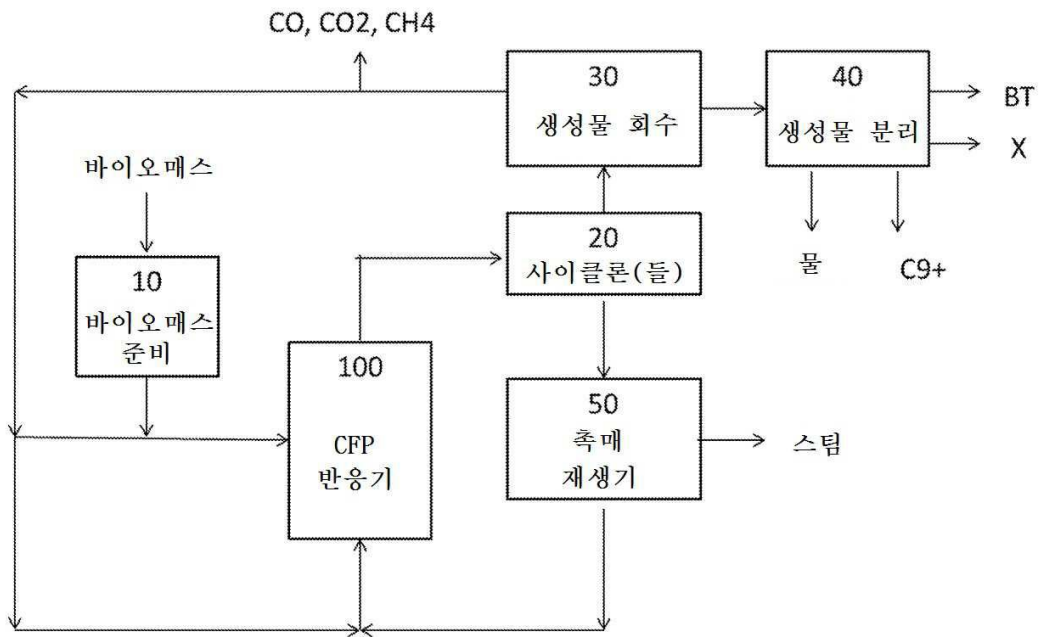
도 3에 대한 스트림 농도(중량%) 및 특성.

도 4에서의 스트림 라벨	20	15	23	21	24	25	6	26	27	28	22
압력, kPa	901	850	201	306	315	420	201	201	201	1101	1101
온도, C	5	6	5	135	183	242	5	5	5	60	60
H2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	1.15	1.01	0.11	0.72	0.00	0.00	16.95	0.28	0.11	0.00	0.00
CO2	5.78	4.94	3.10	5.28	0.00	0.00	63.57	1.99	3.11	0.00	0.00
CH4	0.49	0.48	0.13	0.37	0.00	0.00	6.83	0.03	0.13	0.00	0.00
프로판	0.06	0.05	0.07	0.08	0.00	0.00	0.38	0.10	0.07	0.00	0.00
에틸렌	0.21	0.32	0.06	0.19	0.00	0.00	3.63	0.00	0.06	0.00	0.00
프로필렌	0.55	0.53	0.52	0.66	0.00	0.00	4.56	0.01	0.52	0.00	0.00
C4-C7 올레핀	0.62	0.33	0.96	0.94	0.00	0.00	0.44	0.21	0.96	0.00	0.00
C4-C7 파라핀	0.62	0.57	0.82	0.80	0.37	0.01	0.46	0.32	0.82	0.37	0.37
벤젠	27.13	7.13	38.80	37.46	0.00	0.00	2.12	0.07	38.85	0.00	0.00
톨루엔	44.51	11.45	54.48	52.52	10.96	0.13	0.81	0.02	54.55	10.96	10.96
p-자일렌	5.54	21.80	0.11	0.11	26.58	4.93	0.00	0.00	0.12	26.58	26.58
m-자일렌	8.30	31.84	0.49	0.47	38.74	6.88	0.00	0.00	0.49	38.74	38.74
o-자일렌	2.19	8.98	0.02	0.02	10.83	3.53	0.00	0.00	0.02	10.83	10.83
에틸벤젠	0.87	3.46	0.02	0.02	4.20	0.77	0.00	0.00	0.02	4.20	4.20
프로필벤젠	0.01	0.06	0.00	0.00	0.07	0.11	0.00	0.00	0.00	0.07	0.07
큐렌	0.74	3.15	0.00	0.00	3.77	1.86	0.00	0.00	0.00	3.77	3.77
1,2,3-트라이메틸벤젠	0.16	0.64	0.00	0.00	0.76	6.55	0.00	0.00	0.00	0.76	0.76
스타이렌	0.58	2.39	0.01	0.00	2.87	0.81	0.00	0.00	0.01	2.87	2.87
벤조퓨란	0.04	0.17	0.00	0.00	0.20	0.85	0.00	0.00	0.00	0.20	0.20
아닐린	0.02	0.06	0.00	0.00	0.08	0.48	0.00	0.00	0.00	0.08	0.08
인돌	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
인덴	0.01	0.05	0.00	0.00	0.06	1.27	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06
나프탈렌	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	5.20	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
2-메틸나프탈렌	0.07	0.02	0.00	0.00	0.02	44.45	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
페놀	0.03	0.12	0.00	0.00	0.15	0.32	0.00	0.00	0.00	0.15	0.15
m-크레졸	0.10	0.28	0.00	0.00	0.33	21.35	0.00	0.00	0.00	0.33	0.33
물	0.16	0.13	0.22	0.27	0.00	0.00	0.22	96.95	0.10	0.00	0.00
합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

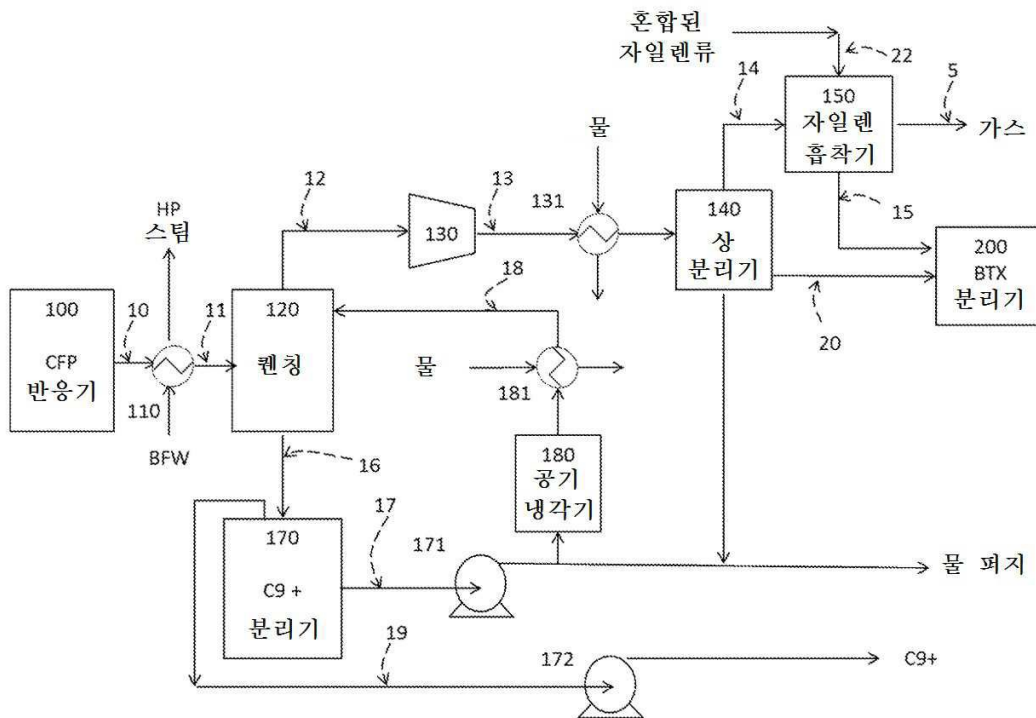
[0070]

도면

도면1



도면2



도면3

