



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월02일

(11) 등록번호 10-2633655

(24) 등록일자 2024년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10L 1/10 (2006.01) C10G 1/00 (2006.01)

C10G 1/08 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10L 1/10 (2013.01)

C10G 1/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7022515

(22) 출원일자(국제) 2017년01월23일

심사청구일자 2021년11월05일

(85) 번역문제출일자 2018년08월03일

(65) 공개번호 10-2018-0114026

(43) 공개일자 2018년10월17일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/014582

(87) 국제공개번호 WO 2017/136177

국제공개일자 2017년08월10일

(30) 우선권주장

62/291,615 2016년02월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20090193710 A1

US20160002544 A1

WO2016004206 A1

JP2011511132 A

(73) 특허권자

아넬로테크, 인코퍼레이티드

미국 10965 뉴욕 펄리버 빌딩 170에이 미들튼로드 401 엔

(72) 발명자

소렌센 찰스

미국 10927 뉴욕 헤이버스트로 라운드 포인트 드 라이브 2511

(74) 대리인

이철

전체 청구항 수 : 총 25 항

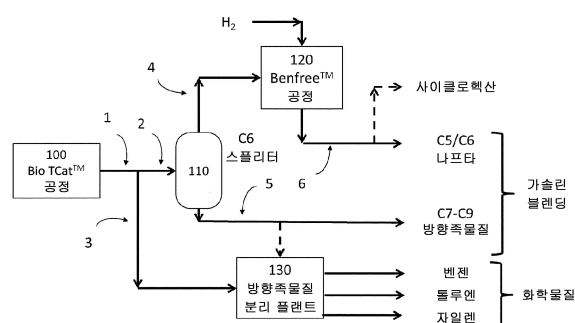
심사관 : 조민환

(54) 발명의 명칭 촉매성 급속 열분해 공정에 의한 화학물질 및 연료 블렌드스톡

(57) 요약

본 발명은 연료 블렌드스톡 및 화학물질을 생산하기 위한 촉매성 급속 열분해 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 재생 가능한 블렌드스톡 조성물, 재생 가능한 연료 블렌드 조성물 및 가솔린 사양 및 규제에 적합한 100% 재생 가능한 연료 조성물을 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C10G 1/083 (2013.01)

C10G 1/086 (2013.01)

C10G 3/50 (2013.01)

C10G 2300/202 (2013.01)

C10G 2300/305 (2013.01)

C10G 2400/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

톨루엔 25 내지 60부피%, 벤젠 15 내지 40부피%, 자일렌 5 내지 20부피%, C_9^+ 방향족물질 0.01 내지 15부피%, 파라핀 0.5 내지 10부피%, 올레핀 0.4중량% 미만, 황 10중량ppm 미만, 질소 10중량ppm 미만, 및 산소 1중량% 미만을 함유하고, 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 100이고, 계산된 RVP가 5psia 미만인 연료 블렌드스톡.

청구항 2

가솔린 90 내지 99.9부피%와 제1항의 연료 블렌드스톡 0.1 내지 10부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 3

에탄올 75 내지 99부피%와 제1항의 연료 블렌드스톡 1 내지 25부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 4

벤젠 75 내지 99.9부피%, 총 펜탄 및 헥산 1 내지 20부피%, 총 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 및 트리메틸벤젠 1 내지 20부피%, 올레핀 0.4중량% 미만, 황 10중량ppm 미만, 질소 10중량ppm 미만, 및 산소 1중량% 미만을 함유하고, 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 99이고, 계산된 RVP가 7psia 미만인 연료 블렌드스톡.

청구항 5

가솔린 90 내지 99.9부피% 및 제4항의 연료 블렌드스톡 0.1 내지 10부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 6

에탄올 75 내지 99부피% 및 제4항의 연료 블렌드스톡 1 내지 25부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 7

톨루엔 50 내지 99부피%, 자일렌 10 내지 40부피%, 벤젠 0.1 내지 15부피%, C_9^+ 방향족물질 1 내지 15부피%, 파라핀 0.01 내지 2부피%, 올레핀 0.4중량% 미만, 황 10중량ppm 미만, 질소 10중량ppm 미만, 및 산소 1중량% 미만을 함유하고, 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 100이고, 계산된 RVP가 3psia 미만인 연료 블렌드스톡.

청구항 8

가솔린 90 내지 99.9부피% 및 제7항의 연료 블렌드스톡 0.1 내지 10부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 9

에탄올 75 내지 99부피% 및 제7항의 연료 블렌드스톡 1 내지 25부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 10

벤젠 1ppm 내지 1중량%, 총 펜탄 및 헥산 1 내지 10부피%, 총 톨루엔, 자일렌, 트리메틸벤젠 및 나프탈렌 1ppm 내지 1중량%, 사이클로헥산, 메틸-사이클로헥산, 디메틸-사이클로헥산, 에틸-사이클로헥산, 메틸-에틸-사이클로헥산, 프로필-사이클로헥산 및 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 사이클로헥산 80 내지 99부피%, 올레핀 0.4중량% 미만, 황 10중량ppm 미만, 질소 10중량ppm 미만, 및 산소 1중량% 미만을 함유하고, 계산된 옥탄 비율 ((R+M)/2)이 적어도 75이고, 계산된 RVP가 7psia 미만인 연료 블렌드스톡.

청구항 11

벤젠 1ppm 내지 1중량%, 총 펜탄 및 헥산 1 내지 10부피%, 총 톨루엔, 자일렌, 트리메틸벤젠 및 나프탈렌 1ppm 내지 1중량%, 사이클로헥산, 메틸-사이클로헥산, 디메틸-사이클로헥산, 에틸-사이클로헥산, 메틸-에틸-사이클로

헥산, 프로필-사이클로헥산 및 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 사이클로헥산 80 내지 99부피%, 올레핀 0.4중량% 미만, 황 10중량ppm 미만, 질소 10중량ppm 미만, 및 산소 1중량% 미만을 함유하고, 계산된 옥탄 비율 ((R+M)/2)이 적어도 75이고, 계산된 RVP가 7psia 미만인 화학물질 스톱.

청구항 12

에탄올 75 내지 99부피% 및 제10항의 연료 블렌드스톡 1 내지 25부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 13

톨루엔 30 내지 60부피%, 벤젠 1 내지 10부피%, 자일렌 5 내지 25부피%, 총 펜탄 및 헥산 0.1 내지 5부피%, 종 트리메틸벤젠 및 나프탈렌 1 내지 10부피%, 사이클로헥산, 메틸-사이클로헥산, 디메틸-사이클로헥산, 에틸-사이클로헥산, 메틸-에틸-사이클로헥산, 프로필-사이클로헥산 및 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 사이클로헥산 10 내지 40부피%, 올레핀 0.4중량% 미만, 황 10중량ppm 미만, 질소 10중량ppm 미만, 및 산소 1중량% 미만을 함유하고, 계산된 옥탄 비율 ((R+M)/2)이 적어도 95이고, 계산된 RVP가 5psia 미만인 연료 블렌드스톡.

청구항 14

가솔린 90 내지 99.9부피% 및 제13항의 연료 블렌드스톡 0.1 내지 10부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 15

에탄올 75 내지 99부피% 및 제13항의 연료 블렌드스톡 1 내지 25부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 16

가솔린 80 내지 99.5부피% 및 제13항의 연료 블렌드스톡 0.5 내지 20부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 17

가솔린 80 내지 99.5부피%, 에탄올 1 내지 20부피% 및 제13항의 연료 블렌드스톡 0.1 내지 20부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 18

제10항의 연료 블렌드스톡 1 내지 99부피%와 제13항의 연료 블렌드스톡 1 내지 99부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 19

가솔린 80 내지 99부피%와 제18항의 혼합물 1 내지 20부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 20

에탄올 75 내지 99부피%와 제18항의 혼합물 1 내지 25부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 21

총 사이클로헥산, 메틸-사이클로헥산, 디메틸-사이클로헥산, 에틸-사이클로헥산, 메틸-에틸-사이클로헥산 및 프로필-사이클로헥산 50 내지 99부피%, 벤젠 15부피% 미만, 파라핀 0.01 내지 2부피%, 올레핀 0.4중량% 미만, 황 10중량ppm 미만, 질소 10중량ppm 미만, 및 산소 1중량% 미만을 함유하고, 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 70이고, 계산된 RVP가 7psia 미만인, 연료 블렌드스톡.

청구항 22

가솔린 90 내지 99.9부피% 및 제10항 또는 제21항의 연료 블렌드스톡 0.1 내지 10부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 23

에탄올 50 내지 99부피% 및 제10항 또는 제21항의 연료 블렌드스톡 1 내지 50부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 24

디젤 연료 50 내지 99부피% 및 제10항 또는 제21항의 연료 블렌드스톡 1 내지 50부피%를 함유하는 혼합물.

청구항 25

제트 연료 50 내지 99부피% 및 제10항 또는 제21항의 연료 블렌드스톡 1 내지 50부피%를 함유하는 혼합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 개량된 촉매성 급속 열분해 공정에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 촉매성 급속 열분해를 통해 재생 가능한 공급원료로부터 연료 블렌드스톡(fuel blendstocks) 및 화학물질을 생산하는 개량된 방법, 및 이에 의해 생산된 화학물질, 연료 블렌드스톡 및 연료 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현대 정유소는 원유를 수많은 유닛 작동(unit operations)과 변환 반응을 통해서 분리된 탱크들에 저장되는 디젤, 제트연료 및 가솔린 블렌드스톡 등으로 불리는 여러 개별 스트림으로 변환시켜서, 계산된 비율로 함께 블렌딩하여 소비자가 주유소 펌프에서 구입하는 다양한 등급의 "최종" 가솔린을 수득한다. 가솔린 산물은 특정 개별 화학적 화합물, 화학적 원소들, 및 화학적 성분 클래스들의 농도에 다양한 기술적 및 규제적 제한을 받는 탄화수소의 복잡한 블렌드이다. 그 예로는 최종 가솔린에 허용되는 벤젠 양에 대한 제한(현재 0.62부피%), 황 원소의 총량의 사양에 의해 간접적으로 제한되는 유기 황 화합물의 양에 대한 제한(현재 30ppm), 및 재제조된 가솔린에 대해 직접적이거나 또는 US EPA에 의해 관리되는 공기 독성물질에 대한 소위 "복합 모델"에 의해 계산된 제한을 통해 간접적인, 방향족물질 및 올레핀의 총량에 대한 제한을 포함한다. 또한, 리드 증기압 Reid Vapor Pressure: RVP), 및 증류 중간점 및 종점과 같은 가솔린에 대한 물리적 특성 제한도 있다.

[0003] 미국에는 가솔린, 제트 및 디젤 연료가 재생가능-급원화된(renewable-sourced) 블렌드스톡을 특정 최소 수준과 최대 수준 사이로 함유할 것을 요구하는 추가 법규가 있다. 오늘날, 이러한 제한들은 재생가능 연료 기준("RFS", Renewable Fuels Standards)을 통해 의회에서 정해진다. RFS에 따르면 2022년까지 210억 갤론의 첨단 바이오연료가 생산될 필요가 있을 것이다. 이러한 첨단 바이오연료의 일부는 바이오매스 유래의 가솔린, 제트 연료 및 디젤 연료와 같은 대체 가능한 운송 연료일 것이다. 이러한 요구를 만족시키기 위해 바이오매스로부터 상기 연료들을 생산하려는 노력이 계속되고 있고 바이오매스로부터 가솔린, 제트 및 디젤 연료의 경제적인 생산이 강하게 요구될 것으로 여겨진다. 가솔린 블렌딩 요구를 충족시키기 위해 미국에서 사용되는 주요 재생가능-급원화된 가솔린 블렌드스톡은 주로 옥수수 또는 당 발효로부터 생산된 에탄올이다. 적지만, 기여도가 증가하는 국가의 재생가능 가솔린 풀(pool)은 옥수수 대와 같은 비-식품 바이오매스로부터 제조된 소위 "2세대" 셀룰로스에 에탄올이다.

[0004] 에탄올을 덜 바람직한 재생가능 가솔린 블렌드스톡으로 만드는 문제는 몇 가지가 있다. 이 중 하나는 대부분의 에탄올이 인간 또는 동물의 식품으로 사용될 수 있는 옥수수로부터 생산된다는 것이다. 또한, 에탄올 생산을 위해 옥수수를 재배하는데 사용된 토지는 에탄올 외에 다른 재생 가능한 연료의 급원이 생산될 수 있다면 다른 종류의 식용 작물을 재배하도록 용도변경될 수 있다. 이는 사회적 문제로, 에탄올 생산의 단점이다; 또한 에탄올의 많은 기술적 단점도 있다.

[0005] 연료 블렌드스톡으로서 에탄올의 기술적 단점은 에탄올이 흡습성이어서, 물방울 발생 및 파이프라인 부식 문제가 일어날 수 있는 종래의 가솔린 또는 다른 순수 탄화수소 산물을 운송하는데 사용되는 파이프라인으로 수송될 수 없다는 것이다. 이것은 별도의 에탄올 공급 체인 및 인프라의 확립, 및 최종 가솔린 조성물을 제조하기 위한 "스플래시 블렌딩(splash blending)"의 필요성을 초래했다. 스플래시 블렌딩은 가솔린 분배 및 탱커 트럭 보급소에서 에탄올이 가솔린에 첨가될 때 일어나며, 이것은 에탄올 첨가 후 "최종" 가솔린이 되는 중간 "베이스" 가솔린 포물레이션(예, 산소 블렌딩을 위한 재배합된 가솔린 블렌드스톡 또는 "RBOB", 및 함산소물 블렌딩을 위한 종래의 블렌드스톡 또는 "CBOB")을 정제소에서 최적화하기를 더욱 어렵게 한다. 이는 "옥탄 증정품(octane giveaway)"을 초래하는 최적 이하의 조성물을 생산할 수 있고, 이는 소비자가 주유소 펌프 라벨에 쓰여진 것보다 더 높은 옥탄 비율의 가솔린을 공급받을 수 있다는 것을 의미한다.

[0006] 또한, 에탄올은 몇몇 가솔린 엔진과 연료 시스템에 사용되는 특정 엘라스토머 밀봉 재료에 유해한 영향을 미치는 것으로 밝혀져 있다. 이 문제는 보트 및 4륜차와 같은 레저 차량에 사용되는 엔진과 같은 비-도로 엔

진 및 구형 엔진에서 더 악화된다.

- [0007] [0007] 연료 블렌드스톡으로서 에탄올의 다른 단점은 에탄올이 원소 산소를 함유하는 극성 분자이기 때문에 전형적인 가솔린 성분보다 에너지 밀도가 낮다는 것이다. 가솔린에 비해, 에탄올은 산물의 액체 부피당 에너지 밀도가 약 32% 낮다. 가솔린의 에너지 밀도는 112,000 내지 116,000BTU/gal(44-46MJ/kg)인 반면, 에탄올은 76,000BTU/gal(30MJ/kg)이다.
- [0008] [0008] 에탄올의 중요한 기술적 단점은 매우 높은 블렌딩 리드 증기압(RVP)이다. RVP는 100°F(37.8°C)에서 물질에 의해 발생하는 절대 증기압이다. 블렌딩 RVP는 혼합물의 RVP가 각 성분의 부피 분율의 함수로 곱한 각 성분의 블렌드 RVP의 합계와 같도록 하는 혼합물의 RVP에 대한 그 물질의 기여를 나타낸다. 순수 에탄올은 RVP가 비교적 낮지만, 에탄올-가솔린 블렌드의 증기압은 알코올 작용기의 존재때문에 일어나는 비-이상적 증기-액체 용액 열역학으로 인해 단순 혼합으로부터 예상되는 것보다 높다. 에탄올은 가솔린에 10부피%로 블렌딩되었을 때 블렌딩 RVP가 20psi 초과이다. 특히, 가솔린에는 단일 최고 휘발성(single best volatility)이 없다는 것이 중요하다. 휘발성은 가솔린이 사용될 위치의 고도 및 계절 온도에 맞게 조정되어야 한다. 최종 가솔린에 엄격한 RVP 제한을 만족시키기 위해, 특히 하계 블렌드를 위해 정유소는 기본 가솔린 블렌드의 증기압을 에탄올 스플래시(splash) 블렌딩 전에 낮은 수준으로 저하시킨다. 낮은 증기압 제한은 정유소로 하여금, 추가 비용을 발생시키는 부탄, 펜탄 및 기타 가솔린 유래의 탄화수소 성분들과 같은 비교적 저가 물질을 "제외하도록(back out)" 강제한다.
- [0009] [0009] 에탄올 함유 가솔린 블렌드 증기압의 기본적인 제한때문에, 미국 EPA는 10%(부피) 에탄올을 가진 블렌드에 대한 최종 가솔린 RVP 사양을 완화시켰다. 따라서, 이 블렌드는 알코올을 함유하지 않는 가솔린보다 1psi 더 높은 RVP 제한을 가지는 것이 허용된다. 에탄올 함유 가솔린의 더 높은 증기압은 더 많은 증발에 의한 배출 및 그 결과로 생긴 공기 오염 문제를 초래한다.
- [0010] [0010] 발효에 의한 에탄올의 제조에서는 옥수수 공급원료 중의 비교적 높은 수준의 황(예, 소나무 및 경목 중의 500ppm 대비 옥수수 중의 최대 1200ppm), 발효 효모 중의 황, 및 pH 조정, 장치 세정 및 CO₂로부터 알데하이드의 제거를 위한 여러 함황 산의 이용(예컨대, 각각 황산, 설파산 및 중아황산나트륨)을 비롯하여 다양한 공급원(sources)의 황이 존재한다. 이들은 에탄올 블렌드스톡에 비교적 높은 황 수준을 제공한다. 현재 ASTM4806-15는 연료 에탄올의 사양을 규제하는 표준으로서, 총 황 함량은 30ppm 이하, 황산염은 최대 4ppm으로 제한한다. 곧 미국에서 판매되는 가솔린에 허용되는 황에 대한 제한은 최대 10ppm으로 저하될 것이다. 저하된 황 제한은 에탄올 스플래시 블렌드의 높은 황 수준을 수용하기 위해 정유소가 기본 가솔린의 황 함량을 추가로 감소시키는 것을 요구할 것이다.
- [0011] [0011] 바이오디젤은 다양한 방법에 의해 생물에서 유래된 지방 및 오일의 메틸 에스테르화를 통해 수득한 지방산 메틸 에스테르(Fatty Acid Methyl Ester: FAME)를 가진 연료이다. 하지만, 바이오디젤의 첨가제 양이 특정 값을 초과하면, 디젤 엔진에 의해 발생하는 열의 양이 감소할 것이고, 이는 디젤 미립자 필터(DPF)를 고온으로 가열하는 것이 불가능할 것이어서 막힐 것이다. 또한, 인젝터 침전물 및 연소 침전물의 발생은 일부 연료 호스(hose)를 악화시켜 불안한 차량 작동을 초래한다. 고농도의 바이오디젤은 슬러지 형성 및 산화 분해를 유발할 수 있고, 이는 인젝터, 연료 필터, 배관 등의 막힘(clogging)을 유도할 뿐만 아니라 차량 성능에 악영향을 미칠 수 있다. 결과적으로, 바이오디젤의 사용은 특별한 감안 및 구성부품의 빈번한 교체를 필요로 하는 바, 그 사용은 5부피%로 제한된다. 따라서, 고농도로 블렌딩될 수 있고 특별한 고려없이 사용될 수 있는 재생가능한 디젤 연료 블렌드스톡이 연구되었다.
- [0012] [0012] 민간 또는 상업용 항공기를 위한 제트 연료에는 2가지 주요 등급이 있다: 제트 A-1 및 제트 A. 이 두 등급의 제트 연료들은 등유형 연료이고 이들의 차이는 제트 A-1은 최대 -47°C의 빙점 요건을 충족시키는 반면, 제트 A는 최대 -40°C의 빙점 요건을 만족시킨다는 것이다. 제트 연료는 다른 등급도 있다: 최대 -50°C의 빙점 요건을 충족시키는 나프타 및 등유 유래의 분획을 커버하는 와이드컷 연료인 극저온 기후에서 사용되는 제트 B. 제트 연료들은 일반적으로 탄소 원자가 5 내지 16개인 탄화수소 화합물을 적어도 50중량% 함유한다.
- [0013] [0013] 재생 가능한 연료 및 연료 블렌드스톡을 제공하기 위해 에탄올 대안으로서 바이오매스 열분해가 개발되고 있다. 바이오매스 열분해의 산물은 그 조성이 공급원료 및 열분해 조건에 따라 매우 다르고 다량의 함산소물(plethora of oxygenates)을 비롯한 수백가지 화합물을 함유하는 복잡하고 불안정한 바이오 오일이다. 일반적으로, 바이오 오일은 20 내지 40중량% 산소 및 낮은 비율의 함황 물질을 함유한다. 수소첨가탈산소화(HDO, hydrodeoxygenation), 수소첨가탈황(HDS, hydrodesulfurization) 및 올레핀 수소화를 비롯한 바이오 오일의 수소처리(hydrotreatment)는 블렌드스톡 또는 단독 연료로서 적합한 오일을 만드는데 필요하다. 수소처리는 산소

를 거의 함유하지 않는 석유 공급원료를 위해 충분히 개발되어 있지만, 바이오 오일을 수소처리하기 위한 도전은 더욱 상당하다. 현재까지 바이오 오일의 수소처리에 바람직한 방법은 고압의 수소, 귀금속 촉매 및 다중 유닛 작동을 필요로 하는 다단계 시스템이다(예컨대, "Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels: Fast Pyrolysis and Hydrotreating Bio-oil Pathway," S.Jones et al, PNNL-23053, November 2013 참조, <http://www.osti.gov/bridge>에서 전자적으로 이용가능).

[0014] [00014] 바이오매스의 촉매성 급속 열분해는 바이오매스를 화학물질 및 연료로 업그레이드하기 위한 개량된 열처리 방법으로서 개발되었다. 이 방법은 촉매의 존재하에 유체층 반응기에서 바이오매스의 변환을 수반한다. 이 촉매는 일반적으로 산성 미세다공성 결정 물질이고, 보통 제올라이트이다. 제올라이트는 바이오매스 분해의 주요 열분해 산물을 업그레이드하는데 활성적이고 이들을 방향족물질, 올레핀, CO, CO₂, 차르(char), 코크스(coke), 물 및 다른 유용한 물질로 변환시킨다. 방향족물질은 여타 방향족물질 중에서 벤젠, 톨루엔, 자일렌(합해서 BTX), 및 나프탈렌을 포함한다. 올레핀은 에틸렌, 프로필렌 및 더 적은 양의 고분자량 올레핀을 포함한다. BTX 방향족물질은 이들의 높은 가치와 수송 용이성으로 인해 바람직한 산물이다. 톨루엔 및 자일렌은 높은 옥탄비율 및 에너지 밀도로 인해 가솔린 성분으로서 특히 바람직하다. 더 중질의 방향족물질은 제트 연료 및 디젤 연료에 대한 적당한 전구체들이다. 적당한 조건하에 생산되었을 때, 촉매성 급속 열분해 산물은 산소 함량이 매우 낮다.

[0015] [00015] 미국 특허 9,062,264는 바이오 오일로부터 바이오 가솔린 분획을 분리하고 이를 석유 유래의 가솔린과 임의의 사전 수소처리 없이 바로 블렌딩하여 재생 가능한 가솔린을 생산하는 방법 및 시스템을 개시한다. 또한, 이 명세서는 라이저(riser) 반응기에서 촉매적으로 열분해된 리그노셀룰로오스계 바이오매스로부터 유래된 바이오 가솔린 조성물을 기술하며, 여기서 바이오 가솔린은 탄화수소 및 함산소물을 함유하고, 페놀계 화합물은 바이오 가솔린의 적어도 10중량%이고, 또는 탄소- 및 산소-함유 화합물은 바이오 가솔린의 적어도 15중량%이다.

[0016] [00016] 미국 특허 8,277,684 및 8,864,984는 촉매로서 HZSM-5와 같은 제올라이트를 이용한 촉매성 급속 열분해 공정의 산물이 방향족물질을 함유하고, 이 산물은 높은 옥탄을 갖고 연료 또는 연료 첨가제로서 직접 사용될 수 있다는 것을 개시하며, 고체 탄화수소계 바이오매스 물질로부터 적어도 90의 옥탄가를 갖는 바이오연료 또는 연료 첨가제 조성물을 생산하는 방법도 개시한다. 하지만, 추가 가공처리 없이, 규제 사양을 만족시키는 가솔린 블렌드를 생산하기 위해 가솔린에 블렌딩될 수 있는 미가공 산물 혼합물은 단지 극소량이다. 이 명세서는 가솔린 블렌드스톡을 생산하는데 필요한 조건 및 공정, 가솔린 블렌딩 베이스 스톡 또는 최종 가솔린 조성물에 사용될 수 있는 연료 첨가제의 양, 또는 이러한 블렌딩된 연료의 특성에 대해 언급하지 않는다. 이 명세서는 황, 질소 및 함산소물과 같은 헤테로원자 불순물의 제거, 산물에 존재하는 디엔, 비닐-방향족물질(예, 스티렌) 및 올레핀의 허용되는 제한을 만족시키는 산물을 획득하는 방법, 및 다양한 가솔린 블렌드 사양을 획득하는 방법을 암시하지 않는다. 이 명세서는 C5/C6 나프타, 사이클로헥산, 선형 알킬 벤젠 또는 나프텐을 생산하는 개념 또는 공정 구성을 제안하지 않는다.

[0017] [00017] 미국 특허 공개번호 2014/0107306 A1에는, 바이오매스의 열분해 및 적어도 하나의 열분해 산물의 다른 화학적 화합물로의 변환에 대한 방법 및 장치가 기술되어 있다. 이 방법은 탄화수소계 물질을 반응기에 공급하는 단계, 이 반응기 내에서 탄화수소계 물질의 적어도 일부를, 하나 이상의 열분해 산물을 생산하기에 충분한 반응 조건하에 열분해하는 단계, 열분해 산물의 적어도 일부를 촉매적으로 반응시키는 단계, 탄화수소 산물의 적어도 일부를 분리하는 단계, 및 탄화수소 산물의 일부를 반응시켜 화학적 중간체를 생산하는 단계를 포함한다.

[0018] [00018] 전문이 참조되어 여기에 각각 통합되는, 미국 특허 8,277,643; 미국 특허 8,864,984; 미국 특허 공개번호 2012/0203042 A1; 미국 특허 공개번호 2013/0060070 A1, 미국 특허 공개번호 2014/0027265 A1; 및 미국 특허 공개번호 2014/0303414 A1에는 촉매성 급속 열분해에 적당한 장치 및 공정 조건이 기술되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] [00019] 현재의 상업적 관행 및 당업계의 개시내용에 비추어 볼 때, 바이오매스의 촉매적 열분해를 이용하여 기술적 및 규제적 제한을 만족시키는 재생가능한 가솔린 블렌딩 스톡, 디젤 연료 또는 제트 연료를 생산하는 간단한 경제적 방법이 필요하다. 본 발명은 이러한 방법 및 그 결과 수득되는 블렌드 조성물 및 화학물질을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0020] [00020] 본 발명의 다양한 양상들은 촉매성 급속 열분해(CFP)를 통해 재생 가능한 공급원료로부터 취득되는 연료 블렌드스톡 및 화학물질의 증가된 수율을 포함한다. 본 발명은 이것을 경제적인 개량 방법으로 제공한다. 본 방법의 한 실시 예는 a) 바이오매스, 실리카/알루미나 몰비(SAR)가 12보다 크고 제약 지수(CI, Constraint Index)가 1 내지 12인 것을 특징으로 하는 결정형 분자체(a crystalline molecular sieve)를 함유하는 것과 같은 촉매 조성물, 및 수송 유체를, 미가공 유체 산물 스트림을 제조하기 위한 반응 조건들에서 유지되는 CFP 공정 유동층 반응기로 공급하는 단계, b) 단계 a)의 미가공 유체 산물 스트림을 고형물 분리 및 스트리핑 시스템으로 공급하여 분리된 고형물 및 유체 산물 스트림을 생산하는 단계, c) 단계 b)의 유체 산물 스트림을 물 또는 탄화수소 급냉제(quencher)를 이용하는 급냉 증기/액체 분리 시스템으로 공급하여, 물, 차트(char), 코크스, 애쉬, 촉매 미분, 합산소물 및 C_9^+ 방향족물질을 함유하는 액체상 스트림, 및 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 올레핀 및 방향족물질을 함유하는 증기상 스트림을 생산하고, 상기 증기상 스트림의 방향족물질은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 페놀, 나프톨, 벤조푸란, 에틸벤젠, 스티렌, 나프탈렌, 메틸나프탈렌 및 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것인 단계, d) 단계 c)의 증기상 스트림을 응축 시스템으로 공급하여 유기상 스트림을 생산하는 단계, e) 단계 d)의 유기상 스트림을 분리 시스템으로 공급하여 185°C 이상에서 비등하는 것과 같은 고비등 분획 및 185°C 미만에서 비등하는 것과 같은 저비등 분획을 생산하는 단계, f) 단계 e)의 저비등 분획의 적어도 일부를 수소처리 조건에서 수소처리하여 수소처리된 분획을 생산하는 단계, 및 g) 산물 회수 시스템에서 단계 f)의 수소처리된 분획으로부터 0.4중량% 미만의 올레핀, 10중량ppm 미만의 황, 10중량ppm 미만의 질소 및 1중량% 미만의 산소를 함유하는 가솔린 같은 연료의 연료 블렌드스톡을 회수하는 단계를 포함한다. 본 발명에 제시된 비등 범위는 적당한 압력 작동, 일반적으로 0.1MPa, 또는 0.05 내지 1MPa 하에서의 비등 범위를 의미한다.
- [0021] [00021] 본 발명의 다른 실시 예에서, 단계 g)에서 회수된 블렌드스톡은 추가로 적어도 25, 예컨대 25 내지 60 부피% 톨루엔, 적어도 15, 예컨대 15 내지 40부피% 벤젠, 적어도 5, 예컨대 5 내지 20부피% 자일렌, 15 미만, 예컨대 0.01 내지 <15부피% C_9^+ 방향족물질, 및 10 미만, 예컨대 0.5 내지 <10부피% 파라핀을 함유하고, 상기 블렌드스톡의 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)은 100 이상이고, 계산된 RVP는 5psia 미만이다.
- [0022] [00022] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 단계 g)에서 회수된 블렌드스톡은 추가로 적어도 75, 예컨대 75 내지 99.9부피% 벤젠, 20 미만, 예컨대 1 내지 <20부피% 총 펜탄 및 헥산, 및 20 미만, 예컨대 1 내지 <20부피% 총 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 및 트리메틸벤젠을 함유하고, 상기 블렌드스톡의 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)은 적어도 99이고, 계산된 RVP는 7psia 미만이다.
- [0023] [00023] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 단계 g)에서 회수된 블렌드스톡은 추가로 적어도 50, 예컨대 50 내지 99부피% 톨루엔, 15 미만, 예컨대 0.1 내지 <15부피% 벤젠, 적어도 10, 예컨대 10 내지 40부피% 자일렌, 15 미만, 예컨대 1 내지 <15부피% C_9^+ 방향족물질, 및 2 미만, 예컨대 0.01 내지 <2부피% 파라핀을 함유하고, 상기 블렌드스톡의 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)은 적어도 100이고 계산된 RVP는 3psia 미만이다.
- [0024] [00024] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 단계 g)에서 회수된 블렌드스톡은 추가로 1 미만, 예컨대 1ppm 내지 <1부피% 벤젠, 10 미만, 예컨대 1 내지 <10부피% 총 펜탄 및 헥산, 1 미만, 예컨대 1ppm 내지 <1중량%의 톨루엔, 자일렌, 트리메틸벤젠 및 나프탈렌의 총 합계, 및 적어도 80, 예컨대 80 내지 99부피%의 사이클로헥산을 함유하고, 상기 블렌드스톡의 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)은 적어도 75이고, 계산된 RVP는 7psia 미만이다.
- [0025] [00025] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 단계 g)에서 회수된 블렌드스톡은 추가로 1부피% 미만의 벤젠, 10부피% 미만의 총 펜탄 및 헥산, 1중량% 미만의 톨루엔, 1중량% 미만의 자일렌, 1중량% 미만의 트리메틸벤젠 및 나프탈렌, 및 적어도 80부피%의 사이클로헥산, 메틸-, 디메틸-, 에틸-, 메틸-에틸-, 또는 프로필-알킬화된 사이클로헥산을 함유하는 사이클로헥산류를 함유하고, 상기 블렌드스톡의 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)은 적어도 70이고, 계산된 RVP는 7psia 미만이다.
- [0026] [00026] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 단계 g)에서 회수된 블렌드스톡은 추가로 50 내지 99부피%의 사이클로헥산, 메틸-사이클로헥산, 디메틸-사이클로헥산, 에틸-사이클로헥산, 메틸-에틸-사이클로헥산 및 프로필-사이클로헥산의 총합, 15부피% 미만의 벤젠, 0.01 내지 2부피%의 파라핀, 0.4중량% 미만의 올레핀, 10중량ppm 미만의 황, 10중량ppm 미만의 질소, 및 1중량% 미만의 산소를 함유하고, 상기 블렌드스톡의 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)은 적어도 70이고, 계산된 RVP는 7psia 미만이다. 이러한 사이클로헥산-풍부 블렌드스톡은 가솔린, 에탄올,

디젤 또는 제트 연료와 혼합되어 재생가능한 연료 혼합물을 생산할 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시 예는 90 내지 99.9부피% 가솔린과 0.1 내지 10부피%의 사이클로헥산 풍부 블렌드스톡의 혼합물을 함유한다. 본 발명의 또 다른 실시 예는 50 내지 99부피%의 에탄올과 50 내지 1부피%의 사이클로헥산 풍부 블렌드스톡의 혼합물을 함유한다. 본 발명의 또 다른 실시 예는 50 내지 99부피% 디젤 연료와 50 내지 1부피%의 사이클로헥산 풍부 블렌드스톡을 함유한다. 본 발명의 또 다른 실시 예는 50 내지 99부피%의 제트 연료와 50 내지 1부피%의 사이클로헥산 풍부 블렌드스톡의 혼합물을 함유한다.

[00027] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 단계 g)에서 회수된 블렌드스톡은 추가로 적어도 30, 예컨대 30 내지 60부피%의 톨루엔, 10 미만, 예컨대 1 내지 <10부피% 벤젠, 적어도 5, 예컨대 5 내지 25부피%의 자일렌, 5 미만, 예컨대 0.1 내지 <5부피%의 총 펜탄 및 헥산, 10 미만, 예컨대 1 내지 <10부피%의 총 트리메틸벤젠 및 나프탈렌, 및 적어도 10, 예컨대 10 내지 40부피%의 사이클로헥산을 함유하고, 상기 블렌드스톡의 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)은 적어도 95이고, 계산된 RVP는 5psia 미만이다.

[00028] 본 방법의 또 다른 실시 예에서, 단계 e)는, 수소처리된 스트림을 생산하도록 단계 d)의 유기 상 스트림을 수소처리 조건에서 수소처리하는 것을 포함하고, 단계 f)는 단계 e)의 수소처리된 스트림을 분리 시스템에 공급하여 185℃ 이상에서 비등하는 것과 같은 수소처리된 고비등 분획 및 185℃ 미만에서 비등하는 것과 같은 수소처리된 저비등 분획을 생산하는 것을 포함하며, 단계 g)는 단계 f)의 수소처리된 저비등 분획으로부터 0.4 중량% 미만의 올레핀, 10중량ppm 미만의 황, 10중량ppm 미만의 질소 및 1중량% 미만의 산소를 함유하는 연료 블렌드스톡을 회수하는 것을 포함한다.

[00029] 본 방법의 또 다른 실시 예는 i) 바이오매스, 촉매 조성물, 예컨대 SAR이 12 초과이고 CI가 1 내지 12 인 것을 특징으로 하는 결정형 분자체를 함유하는 것, 및 수송 유체를 원료 유체 산물 스트림을 제조하기 위한 반응 조건에서 유지되는 CFP 공정 유동층 반응기로 공급하는 단계, ii) 단계 i)의 미가공 유체 산물 스트림을 고형물 분리 및 스트리핑 시스템으로 공급하여 분리된 고형물 및 유체 산물 스트림을 생산하는 단계, iii) 단계 ii)의 유체 산물 스트림을 물 또는 탄화수소 급냉제를 이용하는 급냉 증기/액체 분리 시스템으로 공급하여, 물, 차르, 코크스, 애쉬, 촉매 미분, 합산소물 및 C_9^+ 방향족물질을 함유하는 액체상 스트림, 및 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 올레핀 및 방향족물질을 함유하는 증기상 스트림을 생산하고, 이때 상기 증기상 스트림의 방향족물질은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 페놀, 나프톨, 벤조푸란, 에틸벤젠, 스티렌, 나프탈렌, 메틸나프탈렌 및 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것인 단계, iv) 단계 iii)의 증기상 스트림을 농축 시스템으로 공급하여 유기상 스트림을 생산하는 단계, v) 단계 iv)의 유기상 스트림을 분리 시스템으로 공급하여 185℃ 이상에서 비등하는 것과 같은 고비등 분획, 및 185℃ 미만에서 비등하는 것과 같은 저비등 분획을 생산하는 단계, vi) 단계 v)의 저비등 분획을 분리 시스템으로 공급하여 85℃보다 높은 온도에서 비등하는 분획 및 85℃보다 낮은 온도에서 비등하는 분획을 생산하는 단계, vii) 단계 vi)에서 85℃보다 낮은 온도에서 비등하는 분획의 적어도 일부를 알킬화제와 알킬화 조건에서 접촉시켜 알킬화하여 알킬화된 분획을 생산하거나, 또는 단계 vi)에서 85℃ 보다 낮은 온도에서 비등하는 분획의 적어도 일부를 수소화 조건에서 수소화처리하여 수소화된 분획을 생산하거나, 또는 이 둘 모두를 수행하는 단계, 및 viii) 단계 vii)의 알킬화된 분획으로부터 알킬 사슬이 10 내지 16개 탄소 원자를 함유하는 선형 알킬벤젠, 프로필벤젠, 쿠멘, 에틸벤젠, 또는 이의 조합을 함유하는 화학물질, 또는 단계 vii)의 수소화된 분획으로부터 사이클로헥산을 함유하는 화학물질, 또는 이 둘 모두를 산물 회수 시스템에 회수하는 단계를 함유한다.

[00030] 본 발명의 또 다른 실시 예는 단계 a) 또는 i)의 촉매의 결정형 분자체가 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-50 또는 이의 조합의 구조인 상기 방법을 포함한다.

[00031] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 단계 vi)은 단계 v)의 저비등 분획을 분리 시스템으로 공급하여 78℃ 보다 높은 온도에서 비등하는 분획 및 78℃보다 낮은 온도에서 비등하는 분획을 생산하는 것을 포함하고, 단계 vii)은 단계 vi)의 78℃보다 낮은 온도에서 비등하는 분획의 적어도 일부를 알킬화제와 알킬화 조건에서 접촉시켜 알킬화된 분획을 생산하거나, 또는 단계 vi)의 78℃보다 낮은 온도에서 비등하는 분획의 적어도 일부를 수소화조건에서 수소화하여 수소화된 분획을 생산하거나, 또는 이 둘 모두를 수행하는 것을 포함하고, 단계 viii)은 단계 vi)의 알킬화된 분획으로부터 알킬 사슬이 10 내지 16개 탄소 원자를 함유하는 선형 알킬벤젠, 프로필벤젠, 쿠멘, 에틸벤젠을 함유하는 화학물질, 또는 단계 vi)의 수소화된 분획으로부터 사이클로헥산을 함유하는 화학물질, 또는 이 둘 모두를 산물 회수 시스템에서 회수하는 것을 포함한다.

[00032] 또 다른 실시 예는 25 내지 60부피% 톨루엔, 15 내지 40부피%의 벤젠, 5 내지 20부피%의 자일렌, 0.01

내지 15부피%의 C_9^+ 방향족물질, 0.5 내지 10부피%의 파라핀, 0.4중량% 미만의 올레핀, 10중량ppm 미만의 황, 10중량ppm 미만의 질소, 및 1중량% 미만의 산소를 함유하고, 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 100이고, 계산된 RVP가 5psia 미만인 연료 블렌드스톡을 포함한다.

[0033] [00033] 또 다른 실시 예는 75 내지 99.9부피% 벤젠, 1 내지 20부피%의 총 펜탄 및 헥산, 1 내지 20부피%의 총 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 및 트리메틸벤젠, 0.4중량% 미만의 올레핀, 10중량ppm 미만의 황, 10중량ppm 미만의 질소, 및 1중량% 미만의 산소를 함유하고, 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 99이고 계산된 RVP가 7psia 미만인 연료 블렌드스톡을 포함한다.

[0034] [00034] 또 다른 실시 예는 50 내지 99부피% 톨루엔, 10 내지 40부피% 자일렌, 0.1 내지 15부피% 벤젠, 1 내지 15부피% C_9^+ 방향족물질, 0.01 내지 2부피% 파라핀, 0.4중량% 미만의 올레핀, 10중량ppm 미만의 황, 10중량ppm 미만의 질소, 및 1중량% 미만의 산소를 함유하고, 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 100이고, 계산된 RVP가 3psia 미만인 연료 블렌드스톡을 포함한다.

[0035] [00035] 또 다른 실시 예는 1ppm 내지 1중량%의 벤젠, 1 내지 10부피%의 총 펜탄 및 헥산, 1ppm 내지 1중량%의 총 톨루엔, 자일렌, 트리메틸벤젠 및 나프탈렌, 80 내지 99부피%의 사이클로헥산, 0.4중량% 미만의 올레핀, 10중량ppm 미만의 황, 10중량ppm 미만의 질소, 및 1중량% 미만의 산소를 함유하고, 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 75이고, 계산된 RVP가 7psia 미만인 연료 블렌드스톡 또는 화학물질 스톡을 포함한다.

[0036] [00036] 또 다른 실시 예는 30 내지 60부피% 톨루엔, 1 내지 10부피% 벤젠, 5 내지 25부피% 자일렌, 0.1 내지 5부피% 총 펜탄 및 헥산, 1 내지 10부피% 총 트리메틸벤젠 및 나프탈렌, 10 내지 40부피% 사이클로헥산, 0.4중량% 미만의 올레핀, 10중량ppm 미만의 황, 10중량ppm 미만의 질소, 및 1중량% 미만의 산소를 함유하고, 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 95이고 계산된 RVP가 5psia 미만인 연료 블렌드스톡을 포함한다.

[0037] [00037] 본 방법의 또 다른 실시 예에서, 단계 e)는 단계 d)의 유기상 스트림을 분리 시스템으로 공급하여 185℃ 이상에서 비등하는 것과 같은 고비등 분획, 및 185℃ 미만에서 비등하는 것과 같은 저비등 분획을 생산하는 것을 포함하고, 단계 f)는 단계 e)의 185℃보다 높은 온도에서 비등하는 분획의 적어도 일부를 수소화 조건에서 수소화하여 수소화된 분획을 생산하는 것을 포함하며, 단계 g)는 단계 f)의 수소화된 분획으로부터 연료 블렌드스톡 성분을 회수하는 것을 포함한다. 이 실시 예에서 제조된 연료 블렌드스톡은 데칼린, 치환된 데칼린, 예컨대 메틸 데칼린, 테트라린, 치환된 테트라린, 예컨대, 메틸 테트라린, 및 다른 이환식 파라핀(bicyclic paraffin) 또는 방향족 물질을 함유할 수 있다. 이 실시 예에서 제조된 연료 블렌드스톡은 탄소 원자가 5 내지 16개인 탄화수소, 또는 탄소 원자가 9개 이상인 탄화수소, 또는 이들 둘 모두를 함유할 수 있다.

[0038] [00038] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 단계 f), 단계 e), 단계 g), 임의의 다른 단계, 또는 복수의 단계들에서, 수소처리 또는 수소화에 이용되는 수소 기체는 물 기체 이동 반응(a water gas shift reaction), 부분 산화 또는 중질 산물 분획의 기화에서의 산물 기체 스트림으로부터 생성되거나 산물 기체 스트림으로부터 분리되고, 또는 이 공정 내에서 분리 및 생성되는 둘 모두에 의한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0039] [00039] 도 1, 2, 3 및 4는 본 발명의 방법의 실시 예들의 블록 흐름도이다.

[00040] 도 5, 6 및 7은 본 발명의 방법의 다양한 유닛 작동들의 블록 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] [00041] 상기의 관점에서 광범위한 연구를 한 결과, 본 발명자들은 일련의 연속 단계들에 의해 가치있는 연료 블렌드스톡 및 화학적 산물의 제조를 향상시키는 CFP 공정을 경제적, 그리고 효과적으로 수행할 수 있다는 것을 알아차렸다.

[0041] [00042] 본 발명의 개량 방법의 한 실시 예는 a) 유기 재료의 재생 가능한 급원에서 제공되는 것과 같은 바이오매스, SAR이 12 초과, 제약 지수가 1 내지 12인 것을 특징으로 하는 것과 같은 하나 이상의 결정형 분자체를 함유하는 것과 같은 촉매 조성물, 및 수송 유체를, 300 내지 1000℃의 온도와 0.1 내지 1.5MPa의 압력과 같은 반응 조건에서 유지되는 CFP 공정 유동층 반응기로 공급하여 미가공 유체 산물 스트림을 제조하는 단계, b) 단계 a)의 미가공 유체 산물 스트림을 이하에 더 구체적으로 설명되는 고품질 분리 및 스트리핑 시스템으로 공급하여, 분리된 고품질 및 유체 산물 스트림을 생산하는 단계, c) 단계 b)의 유체 산물 스트림을 이하에 더

구체적으로 설명되는 물 또는 탄화수소 급냉제 증기/액체 분리 시스템으로 공급하여 물, 차르, 코크스, 애쉬, 촉매 미분, 합산소물 및 C_9^+ 방향족물질 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것과 같은 성분을 함유하는 액체상 스트림, 및 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 올레핀 및 방향족물질을 함유하는 증기상 스트림을 생산하고, 이때 상기 증기상 스트림의 방향족물질은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 페놀, 나프톨, 벤조푸란, 에틸벤젠, 스티렌, 나프탈렌, 메틸나프탈렌 및 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것인 단계, d) 단계 c)의 증기상 스트림을 이하에 더 구체적으로 설명되는 응축 시스템으로 공급하여 유기상 스트림을 생산하는 단계, e) 단계 d)의 유기상 스트림을 분리 시스템으로 공급하여 185℃ 이상에서 비등하는 것과 같은 고비등 분획 및 185℃ 미만에서 비등하는 것과 같은 저비등 분획을 생산하는 단계, f) 단계 e)의 저비등 분획의 적어도 일부, 또는 고비등 분획의 일부, 또는 이 둘 모두를 수소처리 조건에서 수소처리하여 수소처리된 분획 또는 분획들을 생산하는 단계, 및 g) 단계 f)의 수소처리된 분획으로부터 0.4중량% 미만의 올레핀, 10중량ppm 미만의 황, 10중량ppm 미만의 질소, 및 1중량% 미만의 산소를 함유하는 가솔린 블렌드스톡, 디젤 또는 제트 연료와 같은 연료 블렌드스톡을 산물 회수 시스템에서 회수하는 단계를 포함한다.

[0042] [00043] 본 발명의 실시 예들은 단계 g)에 의해 회수된 신규 연료 블렌드스톡, 및 이것과 연료, 예컨대 가솔린, 제트 연료, 디젤 연료 또는 다른 연료 블렌드스톡, 예컨대 에탄올과의 혼합물을 포함한다.

[0043] [00044] 본 발명의 한 실시 예에서, 연료 블렌드스톡은 탄소 원자가 5 내지 16개인 탄화수소를 적어도 50중량%, 적어도 75중량%, 적어도 90중량%, 50 내지 99중량% 또는 75 내지 95중량% 함유한다. 본 발명의 다른 실시 예는 상기 블렌드스톡과 제트 연료 산물 중의 석유 유래 물질과의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시 예는 이러한 재생가능 혼합물과 제트 연료 같은 석유 유래 물질과의 혼합물을 포함하며, 이때 재생가능 혼합물은 0.1 내지 50부피%이고, 제트 연료는 혼합물의 50 내지 99.9부피%이다.

[0044] [00045] 본 발명의 한 실시 예에서, 연료 블렌드스톡은 탄소 원자가 9개 이상인 탄화수소를 적어도 50중량%, 적어도 75중량%, 적어도 90중량%, 50 내지 99중량% 또는 75 내지 95중량% 함유한다. 본 발명의 다른 실시 예는 디젤 연료 산물 중의 석유 유래 물질과 상기 블렌드스톡의 혼합물을 함유한다. 본 발명의 또 다른 실시 예는 이러한 재생가능 혼합물과 디젤 연료 같은 석유 유래 물질과의 혼합물을 함유하며, 이때 재생가능 혼합물은 0.1 내지 50부피%이고, 디젤 연료는 혼합물의 50 내지 99.9부피%이다.

[0045] [00046] 본 발명의 개량 방법의 한 실시 예는 i) 유기 물질의 재생가능 급원으로부터 제공되는 것과 같은 바이오매스, SAR이 12보다 크고 CI가 1 내지 12인 것을 특징으로 하는 것과 같은 하나 이상의 결정형 분자체를 함유하는 것과 같은 촉매 조성물, 및 수송 유체를 300 내지 1000℃의 온도 및 0.1 내지 1.5MPa의 압력과 같은 반응 조건이 유지되는 CFP 공정 유동층 반응기에 공급하여 미가공 유체 산물 스트림을 제조하는 단계, ii) 단계 i)의 미가공 유체 산물 스트림을 이하에 더 구체적으로 설명되는 고형물 분리 및 스트리핑 시스템으로 공급하여 분리된 고형물 및 유체 산물 스트림을 생산하는 단계, iii) 단계 ii)의 유체 산물 스트림을 물 또는 탄화수소 급냉제를 이용하는 이하에 더 구체적으로 설명되는 급냉제 증기/액체 분리 시스템으로 공급하여 물, 차르, 코크스, 애쉬, 촉매 미분, 합산소물 및 C_9^+ 방향족물질을 함유하는 액체상 스트림 및 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 올레핀 및 방향족물질을 함유하는 증기상 스트림을 생산하고, 이때 증기상 스트림의 방향족물질은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 페놀, 나프톨, 벤조푸란, 에틸벤젠, 스티렌, 나프탈렌, 메틸나프탈렌 및 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것인 단계, iv) 단계 iii)의 증기상 스트림을 이하에 더 구체적으로 설명되는 응축 시스템으로 공급하여 유기상 스트림을 생산하는 단계, v) 단계 iv)의 유기상 스트림을 이하에 더 구체적으로 설명되는 분리 시스템으로 공급하여 185℃ 이상에서 비등하는 것과 같은 고비등 분획 및 185℃ 미만에서 비등하는 것과 같은 저비등 분획을 생산하는 단계, vi) 단계 v)의 저비등 분획을 이하에 더 구체적으로 설명되는 분리 시스템으로 공급하여 85℃보다 높은 온도에서 비등하는 분획 및 85℃보다 낮은 온도에서 비등하는 분획을 생산하는 단계, vii) 단계 vi)의 85℃보다 낮은 온도에서 비등하는 분획의 적어도 일부를 알킬화제와 알킬화 조건에서 접촉시켜 알킬화함으로써 알킬화된 분획을 생산하거나, 또는 단계 vi)의 85℃보다 낮은 온도에서 비등하는 분획의 적어도 일부를 수소화 조건에서 수소화하여 수소화된 분획을 생산하거나, 또는 이 둘 모두를 수행하는 단계, 및 viii) 단계 vii)의 알킬화된 분획으로부터 알킬 사슬이 10 내지 16개 탄소 원자를 함유하는 선형 알킬벤젠, 프로필벤젠, 쿠멘, 에틸벤젠, 또는 이의 조합을 함유하는 화학물질, 또는 단계 vii)의 수소화된 분획으로부터 사이클로헥산을 함유하는 화학물질, 또는 이 둘 모두를 산물 회수 시스템에 회수하는 단계를 포함한다.

[0046] [00047] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "방향족물질" 또는 "방향족 화합물"은 단일 방향족 고리 시스템(예, 벤젠, 페닐 등) 및 융합된 다환식 방향족 고리 시스템(예, 나프틸, 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸 등)과 같은 하

나 이상의 방향족 기를 함유하는 탄화수소 화합물 또는 화합물들을 의미한다. 방향족 화합물의 예는 비제한적으로 벤젠, 톨루엔, 인단, 인덴, 2-에틸톨루엔, 3-에틸톨루엔, 4-에틸톨루엔, 트리메틸벤젠(예, 1,3,5-트리메틸벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠, 1,2,3-트리메틸벤젠 등), 에틸벤젠, 스티렌, 쿠멘, n-프로필벤젠, 자일렌(예, p-자일렌, m-자일렌, o-자일렌), 나프탈렌, 메틸나프탈렌(예, 1-메틸나프탈렌), 안트라센, 9,10-디메틸안트라센, 피렌, 페난트렌, 디메틸 나프탈렌(예, 1,5-디메틸나프탈렌, 1,6-디메틸나프탈렌, 2,5-디메틸나프탈렌 등), 에틸 나프탈렌, 하이드린텐, 메틸하이드린텐, 및 디메틸하이드린텐을 포함한다. 단일 고리 및/또는 그 이상의 고리 방향족물질은 또한 몇몇 실시 예들에서 생산될 수도 있다. 방향족물질은 또한 헤테로원자 치환체를 함유하는 단일 및 다중 고리 화합물, 즉 페놀, 크레졸, 벤조푸란, 아닐린, 인돌 등을 포함한다.

[0047] [00048] 본원에 사용된, "바이오매스"란 용어는 당업계의 통상적인 의미를 갖는 것으로, 재생 가능한 에너지 또는 화합물질의 임의의 유기 급원을 의미한다. 이의 주요 성분은 (1) 나무(목재) 및 모든 다른 식물; (2) 농산물 및 농업적 폐기물(옥수수대, 과일, 쓰레기 엔실리지 등); (3) 조류 및 다른 해양 식물; (4) 대사 폐기물(거름, 오물) 및 (5) 셀룰로스성 도시 폐기물일 수 있다. 바이오매스 재료의 예는 예컨대 문헌[Huber, G.W. et al. "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," Chem.Rev. 106,(2006), pp. 4044-4098]에 기술되어 있다.

[0048] [00049] 바이오매스는 통상적으로 연료로 사용하기 위해 또는 산업적 생산을 위해 변환될 수 있는 생물 또는 죽은 생물 재료로서 정의된다. 바이오매스의 기준은 이 재료가 연소 과정에서 탄소의 방출이 적당한 단시간 동안 평균적으로 순증가가 없도록 최근까지 탄소 사이클에 참여한 것이어야 한다는 것이다(이 때문에, 화석 연료, 예컨대 이탄, 갈탄 및 석탄은 이러한 정의로 인해 오랜 시간 동안 탄소 사이클에 참여하지 않아서 이들의 연소가 대기 이산화탄소의 순 증가를 초래할 정도인 탄소를 함유하는 바, 바이오매스로 간주되지 않는다). 가장 일반적으로, 바이오매스는 바이오연료로 사용하기 위해 재배된 식물 물체를 의미하지만, 섬유, 화합물질 또는 열의 생산에 사용된 식물 또는 동물 물체도 포함한다. 또한, 바이오매스는 연료로서 연소되거나 화합물질로 변환될 수 있는 생물분해성 폐기물 또는 부산물을 포함할 수도 있으며, 그 예로는 도시 폐기물, 녹색 폐기물(이 생물분해성 폐기물은 정원 또는 공원의 폐기물, 예컨대 풀 또는 꽃 절단물 및 울타리 전지물로 구성된다), 동물 거름을 포함한 농장 부산물, 식품 가공 폐기물, 분뇨 슬러지 및 목재 펄프 또는 조류 유래의 흑액을 포함한다. 바이오매스는 지형학적 과정에 의해 석탄, 오일 셰일 또는 석유와 같은 물질로 변환된 유기 물질은 제외한다. 바이오매스는 크게 일반적으로 식물에서 성장한 것으로, 예컨대 억새, 등대풀, 해바라기, 건초용 수수속 식물(switchgrass), 삼, 옥수수(메이즈), 포플러, 버드나무, 사탕수수, 및 기름야자나무(팜유)를 포함하고, 뿌리, 줄기, 잎, 종자껍질 및 열매 모두가 잠재적으로 유용하다. 처리 유닛으로 도입되는 원료 물질의 처리는 처리 유닛의 요건 및 바이오매스의 형태에 따라 달라질 수 있다. 바이오매스는 화석 연료에서 발견되는 것보다 훨씬 많은 양의 14C의 존재로 인해 화석 유래 탄소와 구별될 수 있다.

[0049] [00050] 본 발명의 방법에 사용된 바이오매스는 가장 바람직하게는 목재, 산림 폐기물, 옥수수대, 및 이의 조합 중에서 선택되는 고형 재료일 수 있다.

[0050] [00051] 본원에 사용된, "올레핀" 또는 "올레핀 화합물"(일명, "알켄")이란 용어는 당업계의 통상적인 의미를 가진 것으로, 이중 결합에 의해 결합된 한쌍 이상의 탄소 원자를 함유하는 임의의 불포화 탄화수소를 의미한다. 올레핀은 환형 및 비환형(지방족) 올레핀을 모두 포함하고, 이때 이중 결합은 환형(폐 고리) 또는 개방 사슬 그룹의 일부를 각각 구성하는 탄소 원자 사이에 위치한다. 또한, 올레핀은 임의의 적당한 수의 이중 결합을 포함할 수 있다(예컨대, 모노올레핀, 디올레핀, 트리올레핀 등). 올레핀 화합물의 예로는 비제한적으로 무엇보다도 에텐, 프로펜, 알렌(프로파디엔), 1-부텐, 2-부텐, 이소부텐(2-메틸프로펜), 부타디엔 및 이소프렌을 포함한다. 환형 올레핀의 예는 무엇보다도 사이클로펜텐, 사이클로헥센 및 사이클로헥텐을 포함한다. 톨루엔과 같은 방향족 화합물은 올레핀으로 간주되지 않지만; 방향족 모이어티(aromatic moieties)를 포함하는 올레핀은 올레핀으로 간주되고, 그 예로는 벤질 아크릴레이트 또는 스티렌이 있다.

[0051] [00052] 본원에 사용된, "함산소물"이란 용어는 구조 중에 적어도 하나의 산소 원자를 함유하는 임의의 유기 화합물, 예컨대 알코올(예, 메탄올, 에탄올 등), 산(예, 아세트산, 프로피온산 등), 알데하이드(예, 포름알데하이드, 아세트알데하이드 등), 에스테르(예, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 등), 에테르(예, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르 등), 산소 함유 치환체를 가진 방향족물질(예, 페놀, 크레졸, 벤조산 등), 환형 에테르, 산, 알데하이드 및 에스테르(예, 푸란, 푸르푸랄 등) 및 이의 유사물을 포함한다.

[0052] [00053] 본원에 사용된, "열분해" 및 "열분해하는"이란 용어는 당업계에 통상적인 의미를 가진 것으로, 고형 탄화수소성 물질과 같은 화합물이 바람직하게는 분자 산소(즉, O₂)의 첨가 없이 또는 부재하에, 열에 의해 휘발성

유기 화합물, 기체 및 코크스와 같은 하나 이상의 다른 물질로 변환되는 것을 의미한다. 바람직하게는, 열분해 반응 챔버에 존재하는 산소의 부피 분율은 0.5% 이하이다. 열분해는 촉매의 사용 또는 사용없이 일어날 수 있다. "촉매적 열분해"는 촉매의 존재하에 수행된 열분해를 의미하며, 이하에 더 상세히 설명되는 바와 같은 단계들을 수반할 수 있다. 촉매적 유동층 반응기에서 방향족물질, 올레핀 및 다양한 다른 물질의 혼합물을 생산하기 위한 바이오매스의 변환을 수반하는 촉매성 급속 열분해는 특히 유익한 열분해 공정이다. 촉매적 열분해 공정의 예는 참고 인용되어 본원에 통합되는 문헌[Huber, G.W. et al, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering", Chem. Rev. 106, (2006), pp. 4044-4098]에 개요가 정리되어 있다.

[0053] [00054] 본원에 사용된 성분의 "회수율"이란 용어는 반응기 배출물 스트림(reactor effluent stream)에 존재하는 성분의 양 대비 회수된 산물 스트림(들)에 존재하는 성분의 분율(또는 퍼센트)이다. 예컨대, "A" 10g이 반응기 배출물에 존재하고, "A" 8.5g이 회수된 산물 스트림에 존재한다면, "A"의 회수율은 8.5/10 또는 0.85(85%)이다. 본원에 제공된 모든 퍼센트는 다른 표시가 없는 한 질량을 기준으로 한다.

[0054] [00055] 본 발명의 상황에 유용한 촉매 성분들은 당업계에 공지되거나, 또는 당업자라면 알고 있을 모든 촉매 중에서 선택될 수 있다. 촉매는 반응을 촉진 및/또는 달성한다. 따라서, 본원에 사용된 바와 같이, 촉매는 화학 공정의 활성화 에너지를 저하시키고(속도를 증가시킨다), 및/또는 화학 반응의 산물 또는 중간체의 분포를 개선한다(예컨대, 형태 선택적 촉매). 촉진될 수 있는 반응의 예로는 탈수, 탈수소화, 이성체화, 올리고머화, 크래킹, 수소 전달, 방향족화, 탈카르보닐화, 탈카르복실화, 알돌 응축, 분자 크래킹 및 분해, 이의 조합 및 여타 반응을 포함한다. 촉매 성분들은 당업자라면 이해할 수 있듯이, 산성, 중성 또는 염기성으로 간주될 수 있다.

[0055] [00056] 촉매성 급속 열분해를 위해 유용한 촉매는 소공 크기에 따라 선택되는 내부 다공성을 가지는 것(예컨대, 일반적으로 제올라이트와 관련된 소공 크기 및 중간다공성 물질), 예컨대 평균 소공 크기가 100 앙스트롬(Å) 미만, 50Å 미만, 20Å 미만, 10Å 미만, 5Å 미만 또는 그 이하인 것을 포함한다. 몇몇 실시 예들에서, 평균 소공 크기가 5.0Å 내지 100Å 사이인 촉매가 사용될 수 있다. 몇몇 실시 예들에서, 평균 소공 크기가 5.0Å 내지 6.5Å 사이, 또는 5.9Å 내지 6.3Å 사이인 촉매가 사용될 수 있다. 몇몇 경우에는 평균 소공 크기가 7Å과 8Å 사이, 또는 7.2Å과 7.8Å 사이인 촉매가 사용될 수 있다.

[0056] [00057] 본 발명의 CFP 유동층 반응기에 특히 유익한 촉매 조성물은 SAR이 12보다 크고 CI가 1 내지 12인 것을 특징으로 하는 결정형 분자체를 함유한다. 이러한 결정형 분자체의 비제한적 예는 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50 또는 이들의 조합의 구조를 가진 것이다. 한 실시 예로서, 촉매 조성물은 SAR이 12 초과 내지 240이고, CI가 5 내지 10인 것을 특징으로 하는 결정형 분자체, 예컨대 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23 또는 이의 조합의 구조를 가진 분자체를 함유한다. CI의 측정 방법은 이 방법의 세부사항들에 대한 참조에 의해 각각 본 발명에 통합되는 미국 특허 4,029,716에 더 상세하게 설명되어 있다.

[0057] [00058] 본원에 사용되는 분자체 또는 이를 함유하는 촉매 조성물은 고온에서 열처리될 수 있다. 이 열처리는 일반적으로 적어도 370°C의 온도에서 적어도 1분 내지 일반적으로 20 시간 이하 동안 가열하여 수행한다(일반적으로, 산소 함유 대기 중에서, 바람직하게는 공기 중에서). 이 열처리를 위해 대기압이하 압력이 이용될 수 있지만, 편의성 면에서 대기압이 바람직하다. 열처리는 약 925°C 까지의 온도에서 수행될 수 있다. 열처리된 산물은 본 발명의 방법에 특히 유용하다.

[0058] [00059] 본 발명에 유용한 촉매 조성물을 위해, 적당한 분자체가 다공성 무기 산화물 지지체 또는 점토 결합체와 같은 지지체 또는 결합체 물질과 결합하여 이용될 수 있다. 이러한 결합체 물질의 비제한적 예는 알루미늄, 지르코니아, 실리카, 마그네시아, 토리아, 티타니아, 보리아 및 이의 조합을, 일반적으로 건조된 무기 산화물 겔 및 젤라틴성 침전물의 형태로 포함한다. 적당한 점토 물질은, 예컨대 벤토나이트, 규조토 및 이의 조합을 포함한다. 총 촉매 조성물의 적당한 결정형 분자체의 상대적 비율은 30 내지 90중량% 범위, 더욱 일반적으로 조성물의 40 내지 70중량% 범위의 분자체 함량으로 매우 다양할 수 있다. 촉매 조성물은 압출물, 비드 또는 유동성 미소구의 형태일 수 있다.

[0059] [00060] 본 발명에 사용하기 위한 분자체 또는 이를 함유하는 촉매 조성물은 당업계에 잘 알려진 기술에 따라 본래의 양이온이 적어도 부분적으로 수소 또는 수소 전구체 양이온 및/또는 주기율표 VIII족의 비-귀금속 이온, 즉 니켈, 철 및/또는 코발트와 이온 교환되어 치환될 수 있다.

[0060] [00061] 수소처리 또는 수소화를 위해 수소를 필요로 하는 양태들에서 필요한 수소는 산물 기체로부터 분리되거나 또는 물 기체 이동 반응(WGSR)을 통해 산물 기체로부터 생성되거나 또는 산물 기체의 부분 산화로부터 생성

되거나, 또는 몇몇 중질 산물 분획들 중 하나의 기화로부터 생성될 수 있다.

[0061] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ 식 (1)

[0062] WGSR 공정의 주 반응은 식 (1)로 묘사된다. WGSR에서 일산화탄소의 적어도 일부는 물과 반응하여 수소 및 이산화탄소를 생산하도록 평형을 이동시킨다. WGSR은 평형 제한 반응이고, 수소의 형성은 저온에서 유리하다. 이 반응은 일반적으로 촉매 상에서 수행되며, 이 촉매에는 고온(HT) 촉매, 저온(LT) 촉매 및 황 내성 촉매가 있다. 일반적인 고온 WGSR 촉매는 철계 촉매, 예컨대 아연 페라이트(ZnFe_2O_4), 산화철(Fe_2O_3), 자철광(Fe_3O_4), 크롬 산화물, 및 이의 혼합물, 예컨대 철/산화크롬(iron/chromia)(90 내지 95% Fe_2O_3 및 5 내지 10% Cr_2O_3)을 포함한다. 고온 이동은 일반적으로 300 내지 450°C에서 0.1 내지 10MPa(1 내지 100bar)의 압력하에 수행되지만, 고압이 반드시 필요한 것은 아니다. 압력은 일반적으로 공정 중의 다른 유닛 작동, 또는 수소가 이용되어야 하는 압력에 따라 좌우된다. 저온에서 이용되는 이동 촉매는 구리 촉진 산화아연(copper promoted zinc oxide), 구리 촉진 산화크롬(copper promoted chromia), 금속 산화물에 구리가 담지된 다른 촉매 및 이들의 혼합물을 포함한다. LT WGSR 공정은 200 내지 275°C 및 0.1 내지 10MPa에서 수행된다. 저온 이동 촉매는 황 및 염소 화합물에 의해 피독되고, 종종 이러한 미량의 불순물을 제거하기 위해 ZnO 또는 다른 황 또는 할로젠 스캐빈저(scavenger)의 가드 층(guard bed)이 흔히 사용된다. 이러한 이유로, Mo 및 Co를 기반으로 하는 황 내성 WGSR 촉매가 합황 공급물을 위해 개발되었다. 물 기체 이동 반응은 고 발열성 평형 반응으로, 원하는 산물을 생산하기 위하여 능동적인 반응기 온도 조절을 필요로 한다.

[0063] 본 발명에서, 단계 d) 또는 iv)에서 유기 분획의 응축 후 남은 기체성 산물 스트림은 CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , 경질 올레핀(light olefins) 및 미량의 여타 물질을 함유한다. 수소처리 또는 수소화 단계에 사용하기 위한 수소를 WGSR로 생산하기 위해, 다른 성분들로부터 CO 를 분리할 수 있지만, 이들의 농도에 따라 반드시 필수적인 것은 아니다. 전형적인 산물 기체 스트림은 30 내지 60부피% CO , 20 내지 45% CO_2 , 3 내지 10% CH_4 , 2 내지 7% 에틸렌+프로필렌, 0.2 내지 5% 수소, 및 미량의 여타 물질을 함유할 수 있다. 이산화탄소는 WGSR을 억제하는 바, 아민 스크리버(scrubber)에서 제거하거나 또는 CaO 또는 다른 흡수제로 포획할 수 있다. 올레핀은 파라핀으로 수소화하여 제거할 수 있다. 예비 정제 후, CO 스트림은 스팀과 혼합하여 HT 촉매, LT 촉매 또는 일련의 HT 촉매와 그 다음 LT 촉매 상으로 통과시켜 수소를 생산할 수 있다. 저온은 수소 생산에 유리하여, WGSR 시스템으로부터의 전형적인 출구 온도는 LT 공정의 경우 180 내지 220°C이다. WGSR 공정으로부터 생산된 수소는 본 발명의 수소처리 또는 수소화 공정에 사용될 수 있다.

[0064] 본 발명의 수소처리 또는 수소화 공정용 수소를 생산하는 다른 경로는 단계 d)의 기체성 산물 스트림에서 경질 탄화수소(light hydrocarbons)를 부분 산화하는 것이다. 구체적으로, 메탄은 분자 산소에 의해 부분적으로 산화되어 수소와 일산화탄소의 약 2:1 혼합물을 함유하는 기체성 산물을 생산할 수 있으며, 여기서 기체 혼합물은 분리 또는 정제없이 산화될 수 있다. 부분 산화로부터 수득된 H_2 와 CO 혼합물의 H_2 함량은 WGSR 단계에서 더욱 증가될 수 있고, 또는 산물 기체는 선택된 촉매의 활성이 CO 의 존재에 의해 피독되거나 저해되지 않는다면 수소처리 또는 수소화에 사용될 수 있다.

[0065] 수소처리 또는 수소화 단계를 위해 촉매성 급속 열분해의 부산물로부터 생성된 수소를 이용하는 본 발명의 또 다른 실시 예는 하나 이상의 다양한 중질 산물 분획의 기화를 포함한다. 기화는 당업계에 잘 알려져 있고, 고형물 및 중질 액체 화석 연료, 예컨대 정유소 바닥산물에 적용되어 전세계적으로 실행된다. 본 발명의 기화 공정은 고온, 즉 800°C보다 높은 온도에서 산소에 의한 부분 산화를 이용하여 탄소계 물질, 예컨대 C_9^+ 산물, 함산소물, 차르, 코크스, 바이오연료 또는 바이오매스를 합성 기체(수소와 일산화탄소의 혼합물), 스팀 및 전기로 변환시킨다. 일산화탄소와 수소를 함유하는 합성 기체는 앞서 논의된 WGSR을 통해 수소가 농축될 수 있고, 또는 촉매가 CO 피독 또는 저해에 민감하지 않다면 수소처리 또는 수소화 공정에 바로 이용될 수 있다.

[0066] 본 발명의 다른 실시 예에서, CO 의 WGSR, 탄화수소의 부분 산화 또는 중질 물질의 기화와 같은 본 발명의 공정에서 회수된 수소는 다양한 중질 함산소물, 중질 방향족물질, 예컨대 C_9^+ , 또는 단계 e) 또는 f) 또는 그 외에서 회수된 185°C보다 높은 온도에서 비등하는 물질 중 하나를 수소화분해하는데 이용된다. 이 실시 예에서, 수소화분해된 산물은 부분적으로 단계 a)의 촉매적 열분해 반응기로 복귀하거나, 또는 일부는 연료 블렌드스톡의 하나와 조합될 수 있다.

[0067] 본 발명의 몇 가지 실시 예들은 도 1, 2, 3 및 4에 도시되며, 여기서 공정(100)은 Bio-TCat™

공정이다. Bio-TCat™ 공정(100)에 적합한 장치 및 공정 조건의 예는, 참조에 의해 각각 본 발명에 통합되는 미국 특허 8,277,643, 8,864,984 및 9,169,442와 미국 특허 공개 2014/0027265 A1, 2014/0303414 A1 및 2013/0060070 A1에 기술되어 있다. 바이오매스의 Bio-TCat™ 변환 조건은 다음과 같은 특징들 중 하나 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다(본 발명의 더 광범위한 관점들을 제한하려는 것은 아니다): 바이오매스 처리, 촉매 조성물; 이 촉매 조성물은 경우에 따라 금속을 함유할; 유동층, 순환층, 이동층 또는 라이저 반응기; 유동 유체; 300 내지 1000℃ 범위의 작동 온도 및 0.1 내지 3.0MPa(1 내지 30atm) 범위의 압력; 및 0.1 내지 40의 고형 촉매/바이오매스 질량비. 고형 바이오매스는 연속 또는 간헐 방식으로 반응기에 공급될 수 있다. 고형 촉매는 산화적 공정에서 재생될 수 있고, 일부는 반응기로 복귀한다. 고형 촉매는 반응기에서 분리되어, 스팀으로 스트리핑되어 유기 물질과 반응성 기체를 치환시킨 뒤, 산소 함유 기체로 처리되어 유동층 촉매 재생기에서 재생될 수 있고, 일부는 반응기로 복귀할 수 있다. 산물에 비방향족 성분의 분율을 감소시켜 하류 분리 및 변환 기술에 유익하도록 하기 위해, Bio-TCat™ 반응기에서의 반응 엄중도가 증가될 수 있다. 반응 엄중도를 증가시키는 방법은 더 높은 반응 온도, 더 높은 새 촉매 보충물(makeup) 및 소모된 촉매 제거 속도, 또는 상기 촉매에 대한 변화(예컨대, 더 높은 제올라이트 함량, 더 낮은 실리카/알루미나 비, 더 큰 매크로다공도 및 메소다공도 등)에 의해 달성될 수 있는 더 높은 촉매 활성, 더 높은 압력 또는 더 긴 체류 시간을 포함한다.

[0068] 바이오매스는 Bio-TCat™ 공정의 유체층 반응기에서 처리하기에 편리한 형태로 이용가능하지 않을 수 있다. 고형 바이오매스는 바람직한 공급물이지만, 고형 바이오매스는 주위 조건에서 일부 액체를 함유할 수 있다. 고형 바이오매스는 크기, 수분, 황 및 질소 불순물 함량, 밀도, 및 금속 함량에 관하여 바이오매스 공급물의 필요한 특성을 달성하기 위해 절단, 절삭(chopping), 칩핑(chipping), 슈레딩(shredding), 분쇄, 그라인딩, 사이징(sizing), 건조, 로스팅, 배소(torrefying), 세척, 추출, 또는 이들의 임의의 순서의 몇몇 조합을 포함하여 가공처리에 더 적합해지도록 임의의 다수의 방식으로 처리될 수 있다. 바이오매스 덩어리화 및 응집을 억제하는 절차가 이용될 수 있다.

[0069] 유체층 반응기에서 변환 후, Bio-TCat™ 공정(100)의 산물은 고형물 분리, 물 또는 탄화수소 급냉(quenching), 기액 분리, 압축 냉각, 기액 흡수, 응축성 화합물의 응축, 또는 당업계에 공지된 다른 방법들의 조합에 의해 회수되어 비등점이 가솔린 또는 도로용 디젤 연료의 비등점보다 높은 종을 포함하는 C_4^+ 탄화수소의 혼합물을 생산할 수 있게 한다. 증류는 바람직한 C_5-C_9 컷(cut)을 분리하는데 사용될 수 있다. 이 산물은 온화한 수소처리(mild hydrotreatment)를 받아 헤테로원자를 제거하고 불순물로 존재하는 디엔, 비닐-방향족물질, 및 올레핀을 감소시키고, 제1 액체 스트림을 제공할 수 있다. 대안적으로, C_5-C_9 보다 광범위한 비등점 범위(예, C_4-C_{12} 또는 더 높은)를 가진 Bio-TCat™ 산물은 증류 전에 먼저 수소처리하여 C_5-C_9 분획을 회수할 수 있다.

[0070] 제올라이트 촉매 상에서 바이오매스 물질의 촉매성 열분해에 의해 생산되는 C_5-C_9 방향족물질-풍부 액체 산물은 "아넬로메이트(AnelloMate)"라 불린다. 아넬로메이트에 존재하는 방향족 농도는 나프타 개질 및 스팀 크래커 열분해 가솔린과 같은 방향족물질을 제조하는 현행 석유계 공정에 비해 매우 높다. 이것은 반응 화학, 높은 반응 엄중도, 및 파라핀, 올레핀 및 디엔과 같은 비방향족 중 대신에 방향족물질에 대한 촉매성 급속 열분해 촉매의 선택성의 결과인 것으로 여겨진다. 방향족물질의 높은 농도는 후속되는 하류 분리 및 변환 과정에 유익하다.

[0071] 고형물, 부산물 물, 경질 기체, 및 중질 C_{10}^+ 탄화수소 및 함산소물로부터 회수 및 분리 후, 아넬로메이트 나프타 범위의 산물은 비교적 소량의 유기 황 및 유기 질소 화합물, 및 열분해 과정에 의해 미량으로 공동생산되는 함산소물을 제거하기 위해 온화한 수소처리된다. 온화한(mild) 수소처리 단계는 산물에 존재하는 헤테로원자 함유 탄화수소의 양을 각각 1ppm 미만으로 감소시킨다. 또한, 온화한 수소처리는 불필요한 디엔, 비닐-방향족물질, 및 올레핀을 이의 포화된 유사체로 수소화할 수 있으나, 방향족 고리의 포화는 방향족 고리가 이의 대응하는 나프텐 고리로 포화될 때 일어나는 가솔린 옥탄 비율의 손실 및 불필요한 수소 소비를 방지하기 위해 피한다. 수소처리는 수소 함유 기체와 액체를 0.1MPa 내지 40MPa(1 내지 400atm), 바람직하게는 0.2 내지 2MPa(2 내지 20atm)의 압력, 40 내지 350℃, 바람직하게는 40 내지 250℃의 온도, 0.1 내지 19 hr⁻¹, 바람직하게는 1 내지 4 hr⁻¹의 액공간속도(liquid hourly space velocity), 1 내지 25m³/m³, 바람직하게는 5 내지 20m³/m³의 기액 비율에서 고형 촉매의 존재하에 접촉시켜 수행할 수 있다. 수소 함유 기체는 적어도 90%, 적어도 95%, 또는 적어도 98% H₂를 함유할 수 있다. 수소처리 공정 단계에 유용한 고형 촉매는 Al, Si, Ti, Zr, Th, Mg, Ca의 산화물 또는 이들의 몇몇 조합을 포함하는 산화물 지지체에 침착된 Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Ag, Pt, Pd,

Ru, Rh, Ir, Mo, W, 또는 이의 조합을 결정형 고체로서 또는 무정형 혼합물로서 포함한다. 몇몇 경우에, 촉매는 염소화된 알루미늄, 제올라이트, 활성 탄소, 점토, 알루미늄 시멘트, 희토류 산화물, 또는 알칼리 토류 산화물을 함유할 수 있다. 수소처리는 고정층(fixed bed), 트리클 베드(trickle bed), 촉매성 증류 반응기, 또는 유체층 반응기에서 공급물 및 H₂의 대향류(counter-current flow) 및 병류(co-current flow) 흐름 하에 수행될 수 있다. 반응의 발열을 조절하기 위해 반응기 용기는 여러 분리된 촉매 층과 이들 사이에 액체 및 기체 분배기 또는 재분배기를 갖도록 설계될 수 있다. 이러한 조건하에서, 헤테로원자 화합물의 대부분은 탄화수소로 변환되고 헤테로원자는 H₂S, NH₃ 또는 물로서 거부된다. 증류 반응기의 적당한 조건 및 작동은 참조에 의해 본원에 통합되는 미국 특허 8,808,533 및 미국 특허 공개 2010/0063334에 기술되어 있다. 수소처리 반응기로부터의 산물은 40℃로 냉각되고, 압력은 고압 분리기 플래시 드럼으로 배출되기 전에 2.3MPa(23atm)로 저하된다. 드럼에서, 수소 풍부 기체는 액체 산물과 분리된다. 분리기로부터 수소 함유 오프가스는 수소를 반응기로 재순환시키는데 사용되는 재순환 기체 압축기로 이송된다. 수소처리 반응으로부터의 경질 기체 산물과 과량의 수소를 함유하는 슬립 스트림은 제거되어, 그 안의 불순물(예, 물, H₂S, NH₃ 등)을 제거하기 위해 재처리되거나 하류 벤젠 포화 반응기에 사용된다. 고압 분리기 유래의 액체 산물은 주 분별기(main fractionator)의 하류에서 제거되는 약간의 용존 경질 기체를 함유한다.

[0072] [00072] 수소처리된 산물은 약 0.36MPa(3.6atm) 압력에서 작동하고 약 25개의 이론적 스테이지, 약 40℃에서 작동하는 오버헤드 응축기 및 약 264℃에서 작동하는 바닥 재비등기(a bottom reboiler)를 포함하는 팩형(packed) 또는 트레이형 탑에서 C₅-C₉ 분획 및 중질 C₁₀⁺ 분획으로 분리된다. 공급물은 주 분별기 공급물 가열기에서 150℃로 예비가열되고, 컬럼의 중간 트레이로 공급된다. 오버헤드 재순환 비율은 2.5(질량 기준)일 수 있다. 증류 산물은 전범위의 C₅-C₉ 아넬로메이트 산물을 함유하고, 바닥 산물은 C₁₀⁺ 중질 분획을 함유한다. 폐 가스가 소량 생성되고 오버헤드 응축기 축적 드럼으로부터 제거된다.

[0073] [00073] 몇몇 실시 예들에서는 유용한 연료 블렌드스톡과 화학물질을 생산시키고 산물 분리 및 회수를 향상시키기 위해 수소처리된 Bio-TCatTM 산물의 가공처리에 C₆ 스플리터(splitter)가 도입된다. 공정에 C₆ 스플리터의 도입으로, 대부분의 벤젠이 분리되어 다양한 수단으로 처리, 예컨대 도 1에 도시된 바와 같이 수소에 의한 벤젠 포화, 도 2에 도시된 바와 같은 Bio-TCatTM 공정에 의해 생산되거나 또는 별도의 급원으로부터 공급된 저분자량 올레핀에 의한 벤젠 알킬화, 도 3에 도시된 바와 같은 C₁₀-C₁₆ 알파-올레핀을 이용한 알킬화에 의한 선형 알킬 벤젠으로의 벤젠 변환, 또는 도 4에 도시된 바와 같은 다양한 공정에 사용될 수 있는 고순도 스트림으로서의 벤젠으로 회수될 수 있다.

[0074] [00074] 도 1에 도시된 바와 같이, 수소처리된 전범위 아넬로메이트 C₅-C₉ 산물 스트림(2)은 증류 또는 다른 수단에 의해 C₅-C₆ 나프타, 벤젠 및 다른 저비등 성분을 함유하는 제2 액체 증류 스트림(4) 및 톨루엔, 자일렌, 트리메틸벤젠 및 다른 고비등 성분을 포함하지만, 벤젠 농도는 매우 낮은 C₇⁺ 물질을 함유하는 제3 액체 바닥 스트림(5)으로 분리될 수 있다. C₇⁺ 물질을 함유하는 제3 액체 스트림(5)에 존재하는 벤젠의 양은 증류 탑의 설계(예컨대, 분리를 위해 탑에 사용된 패킹 물질의 높이 또는 트레이 수), 또는 증류 탑 작동, 또는 이 둘 모두에 의해 조절될 수 있다. 마찬가지로, C₅-C₆ 나프타를 함유하는 제2 액체 스트림(4)에 존재하는 톨루엔의 양은 동일한 방식으로 조절될 수 있다. 바람직하게는, 2개의 분획으로의 스트림(2)의 증류는 약 85℃보다 낮은 온도의 정상 비등점을 가진 물질이 오버헤드에서 수집되고 약 85℃보다 높은 온도의 정상 비등점을 가진 물질이 컬럼 바닥에서 수집되도록 수행될 수 있다. 컬럼으로 복귀된 오버헤드 물질의 양을 탑에서 배출된 오버헤드 산물의 양으로 나눈 환류 비(reflux ratio)는 바닥 산물에 존재하는 벤젠의 농도를 조절하는데 사용될 수 있는 작동 파라미터이다. 나프타 증류 산물 스트림(4)은 적어도 85, 적어도 90, 적어도 94, 또는 85 내지 99.9, 또는 90 내지 99.9 중량%의 벤젠을 함유할 수 있다. 나프타 증류 산물 스트림(4)은 톨루엔 농도가 중량 기준으로 5% 미만, 2% 미만, 1% 미만, 0.5% 미만, 0.2% 미만, 0.01 내지 5% 또는 0.01 내지 1%일 수 있다. C₇⁺ 바닥 산물 스트림(5)은 벤젠 농도가 중량 기준으로 5% 미만, 2% 미만, 1% 미만, 0.5% 미만, 0.2% 미만, 0.01 내지 5% 또는 0.01 내지 1%일 수 있다. C₇⁺ 스트림(5)은 다시 중량 기준으로 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 99.5% 톨루엔을 함유하는 톨루엔 스트림, 또는 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 99.5% 자일렌을 함유하는 자일렌 스트림, 또는 이 둘 모두로 분

리될 수 있다.

[00075] 도 1에 도시된 바와 같이, C_7^+ 물질의 분리 후, 스트림(4)은 경우에 따라 벤젠 포화 반응기로 이송되고, 여기서 스트림 중의 벤젠은 촉매의 존재하에 수소에 의해 포화되고 스트림(6)에서 거의 100%의 사이클로헥산 선택성으로 변환된다. 스트림(6)의 조성은 적어도 85%, 적어도 90%, 적어도 95% 또는 적어도 99% 사이클로헥산일 수 있다. 스트림(6)의 벤젠-감소 경질 나프타는 가솔린에 블렌딩될 수 있고, 또는 선택적으로 나일론 제조로 이어지는 업그레이드 순서의 한 단계인 사이클로헥산을, 사이클로헥산 또는 이 둘 모두로의 산화와 같은 사이클로헥산 변환 과정의 공급원료로서 사용된다. Bio-TCat™ 경질 나프타(4)를 처리하는데 사용될 수 있는 1가지 상업적 벤젠 포화 공정(120)은 Axens가 권리를 갖고 있는 BenFree™ 공정이다. 톨루엔 및 자일렌을 함유하는 스트림(5)은 블렌드스톡에 사용될 수 있고, 또는 경우에 따라 도 1에 도시된 바와 같은 방향족물질 분리 공정(130)으로 이송되어 정제된 화학물질 공급원료를 생산할 수 있다. 스트림(6)의 벤젠-감소 경질 나프타의 일부는 가솔린 블렌드스톡을 형성하기 위해 벤젠-감소 스트림 1부피% 이상과 톨루엔 함유 스트림 1부피% 이상을 함유하는 톨루엔과 자일렌을 임의의 비율로 함유하는 스트림(5)의 일부와 조합될 수 있다.

[00076] 대안적으로, 벤젠-풍부 경질 나프타 스트림(4)은 유용한 화학물질을 제조하기 위한 벤젠 변환 및 작용기화 단계의 공급원료로서 사용될 수 있고, 또는 벤젠은 변환되거나 제거되어 벤젠 함량이 낮은 연료 블렌드스톡을 제공하도록 할 수 있다. 도 2는 경질 올레핀에 의한 벤젠의 알킬화를 포함하여 가솔린 블렌드스톡 및 화학물질을 생산하기 위한 본 발명의 방법의 개념적 블록 흐름도이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 벤젠-풍부 경질 나프타 스트림(4)은 벤젠 알킬화 유닛(140)에서 알킬화 촉매의 존재하에 에틸렌, 프로필렌 또는 C_2-C_4 올레핀의 혼합물에 의해 알킬화되어 에틸벤젠, 프로필벤젠(예, 1-, 또는 2-프로필벤젠), 또는 이 둘 모두를 제조할 수 있고, 이는 가솔린 스트림(9)에 블렌딩될 수 있고, 또는 선택적으로 다양한 화학물질 스트림(8)으로 업그레이드될 수 있다. 증류 또는 다른 통상적인 분리 공정에 의한 추가 분리에 의해 적어도 85중량%, 적어도 90중량% 또는 적어도 95중량%의 에틸벤젠 또는 프로필벤젠 또는 이 둘 모두의 에틸벤젠 또는 프로필벤젠 스트림을 수득할 수 있다. 선택적으로, 에틸벤젠은 스티렌으로의 탈수소화 및 중합체 생성을 위한 스티렌의 중합에 의해 업그레이드될 수 있다. 선택적으로, 쿠멘은 알킬화된 벤젠 스트림으로부터 분리될 수 있고, 페놀 및 아세톤 제조를 위해 산화 공정에 제공될 수 있다. 알킬화에 사용된 올레핀은 Bio-TCat™ 공정의 산물로부터 회수된 올레핀일 수 있다. 본래의 나프타에 존재하는 임의의 C_5-C_7 비방향족물질도 가솔린에 블렌딩될 수 있는 바, 연료 용도를 위해 알킬화된 산물의 사전정제 또는 후정제는 필요하지 않다. 톨루엔 및 자일렌을 함유하는 스트림(5)은 블렌드스톡에 사용될 수 있고, 또는 선택적으로 도 2에 도시된 바와 같이 방향족물질 분리 공정(130)으로 이송될 수 있다.

[00077] 도 3은 선형 알킬 벤젠(LABs)을 생산하기 위한 $C_{10}-C_{16}$ 선형 알파 올레핀에 의한 벤젠의 알킬화를 포함하는 가솔린 블렌드스톡 및 화학물질을 생산하기 위한 본 발명의 한 실시 예의 개념적 블록 흐름도이다. LABs는 청정제(detergents), 특히 생분해성 청정제용 계면활성제의 생산에 사용되는 중간체이다. 도 3에 도시된 바와 같이, 벤젠-풍부 경질 나프타 스트림(4)은 분리 후 벤젠 알킬화 유닛(140)에서 $C_{10}-C_{16}$ 알파 올레핀의 혼합물에 의해 알킬화되어 선형 알킬 벤젠을 생성할 수 있고, 이것은 가솔린 스트림(11)에 블렌딩될 경질 C_5/C_6 물질 및 LABs의 혼합물 스트림(10)으로 분리될 수 있다. LABs의 혼합물은 선형 알킬 벤젠의 적어도 75%, 적어도 85%, 적어도 95% 또는 적어도 99%가 분자량이 218 내지 302g/mol인 물질을 함유하는 혼합물을 함유할 수 있다. 선택적으로, LABs 스트림(10) 또는 이의 일부 분획은 SO_3 또는 이의 등가물에 의해 설폰화되어 선형 알킬벤젠 설포네이트를 생산할 수 있다. 또한, 본래의 나프타에 존재하는 임의의 C_5-C_7 비방향족물질은 가솔린에 블렌딩될 수 있는 바, 연료 용도를 위해 알킬화된 산물의 사전정제 또는 후정제는 필요하지 않다. 톨루엔 및 자일렌을 함유하는 스트림(5)은 블렌드스톡에 사용될 수 있고, 또는 선택적으로, 도 3에 도시된 바와 같이 방향족물질 분리 공정(130)으로 이송될 수 있다.

[00078] 도 4는 Bio-TCat™ 공정(100)의 약간 수소처리된 C_5-C_9 산물 스트림(1)으로부터 용존 기체와 경질 나프타 저비등 물질의 분리를 포함하여, 가솔린 블렌드스톡 및 화학물질을 생산하기 위한 본 발명의 한 실시 예의 개념적 블록 흐름도이다. 도 4에서 안정제 컬럼(150)("탈헥산기")은 C_6 스플리터(110) 전에 배치된다. 탈헥산기 컬럼은 벤젠의 분리 전에, Bio-TCat™ C_5-C_9 산물에서 일부 경질 C_1-C_6 파라핀 스트림(12)을 제거한다. 탈헥산기(150)에서 고비등 스트림(13)의 분리는 C_6 스플리터(110) 오버헤드로부터 고순도 벤젠 스트림(14)을 생성한다. 탈헥산기(150)는 정상 비등점이 75°C 미만인 화합물을 오버헤드 스트림(12)으로 분리하고 정상 비등점이 75°C보다 높은 화합물을 스트림(13)으로 회수하도록 설계되어 있다. 도 4에 도시된 바와 같이, 벤젠-풍부 스트림(14)

은 증류에 의해 제거되어 저벤젠 나프타 스트림(5) 및 고순도 벤젠 스트림(14)을 제공할 수 있고, 이것은 유닛 (160) 조작에서 수소화에 의해 사이클로헥산(16)으로, 또는 도 2 또는 3에 제시된 바와 같이 알킬화 공정(제시되지 않음)에 의해 업그레이드될 수 있다.

[0079] [00079] 재생가능 물질이 프리미엄 가치가 있을 때 유리할 수 있는 추가 재생가능한 블렌딩 물질을 생산하기 위한 다른 옵션은 도 1, 2, 3 및 4에서 스트림 1, 3 또는 5 중 어느 하나인 혼합 방향족 스트림의 일부를 수소화하는 것이다. 혼합 방향족물질의 수소화는 방향족 포화 조건이 올레핀 수소화보다 일반적으로 더 엄중한 것을 제외하고는, 전술한 수소처리와 유사한 방식으로 수행할 수 있다. 방향족물질의 수소화 온도는 300 내지 450℃ 사이일 수 있고, 압력은 1.5 내지 5.5MPa(15 내지 55bar 게이지), 액공간속도 0.5 내지 5hr⁻¹, 수소 부분압 0.5 내지 3.0MPa(5 내지 30bar), 및 총 수소 순환 속도 25 내지 350nm³ H₂/공급물m³ 일 수 있다. 촉매는 석유 분획들과 함께 나프타 사전처리 공정들에 사용되는 통상적인 종류(예컨대, 알루미늄 상의 코발트/몰리브덴, 알루미늄 상의 니켈/몰리브덴, 니켈/텅스텐 등)일 수 있다. 혼합 방향족물질의 수소화 산물의 회수는 사이클로헥산, 및 메틸-, 디메틸-, 에틸, 메틸-에틸- 또는 프로필- 알킬화된 사이클로헥산, 또는 다른 다수의 알킬화된 사이클로헥산을 포함하는 사이클로헥산 중에서 선택되는 화합물로 이루어지는 산물 혼합물을 생산할 수 있다.

[0080] [00080] 반응기 배출물의 하류 회수 및 정제는 Aspen Plus™ 공정 모의 소프트웨어 패키지를 사용하여 모델링했다. 도 5 내지 7은 이 공정의 공정흐름도이다. 이 공정흐름도는 최소 자본 및 운영비용 및 열과 에너지 통합 같은 다른 일반 엔지니어링 관행을 위한 예비 최적화를 나타낸다. 통상적인 엔지니어링 관행을 사용하여, 당업자는 여기에 제시된 설계들을 기반으로 한 추가 비용 및 에너지 최적화를 달성할 수 있다.

[0081] [00081] 도 5에 도시된 바와 같이, 3.2barg 압력(0.42MPa 절대압)에서 고온 반응 산물 증기는 Bio T-Cat™ 반응기에서 배출되어 열교환기(도 5에 제시되지 않음)에서 575℃에서 475℃로 냉각될 수 있다. 이 냉각은 열교환기의 저온측에서 스팀 발생에 의해 촉진될 수 있다. 열교환기 유래의 고온 산물은 물 급냉 탑(200)으로 이송되고, 여기서 증기는 선택적으로 Bio-TCat™ 공정에 의해 생산된 물을 이용하여 약 75℃로 냉각된다. 이 모델에서 급냉 탑은 4개의 이론적 트레이를 함유하지만, 이것은 필요한 분리를 제공하도록 최적화될 수 있다. 대부분의 탄화수소는 급냉탑 오버헤드 증기와 함께 배출된다. 오버헤드 증기는 압축기(201)에서 8bar 게이지(0.9MPa) 이상으로 압축되고 열교환기(202) 및 냉각기(203)에서 5℃로 냉각된다. 이것을 달성하기 위해 다양한 종류의 시판 산업용 냉각 유닛들이 사용될 수 있다. 이 온도 및 압력에서, C5-C12 탄화수소의 실질적인 양이 약간의 물과 함께 응축된다. 탄화수소와 물은 3단계 분리 드럼(210)에서 탄화수소-풍부 상부층 및 물-풍부 하부층으로 분리된다. 탄화수소-풍부 액체 산물은 황, 질소 및 산소 불순물을 제거하기 위한 수소처리 전에 하류 BTXN 수집 드럼(220)으로 이송된다.

[0082] [00082] 3-상 분리기(3-phase separator)에서 배출되는 오프 가스 스트림에는 여전히 회수 가능한 탄화수소가 있다. 이 스트림은 기액 흡수장치 탑(예, "린 오일 흡수장치")(230)에서 중질 디젤 오일(예, "린 오일")과 접촉된다. 증기 상 중의 탄화수소는 액체로 전달되고, 무시할 수 있는 양의 디젤은 증기상으로 유실된다. 흡수장치의 바닥에서 배출되는 오일은 증기로서 유입된 다량의 탄화수소를 함유하여, 이 오일은 "리치 오일"이라 지칭된다. 흡수장치 컬럼(230)은 7개의 이론적 트레이로 모형화된 7barg(0.8MPa)에서 작동하는 펌프 또는 트레이형 접촉장치이다. 흡수장치의 상단 트레이는 고온의 유입 린 오일로 인해 약 35℃에서 작동하지만, 탑의 하부 구역들은 탑을 통해 통과하는 다량의 저온 산물 기체로 인해 더 저온이다. 통상적인 석유 근원의 디젤 또는 재생 가능한 바이오디젤 또는 공정의 부산물 스트림이 오일로서 사용될 수 있다.

[0083] [00083] 리치 오일 중의 경질 탄화수소는 리치 오일 스트리퍼(240)에서 회수된다. 이것은 재비등기(242)와 오버헤드 응축기(241)를 구비한 20개의 이론적 스테이지 펌프 또는 트레이형 탑이다. 탑(240)은 약 2barg(0.3MPa) 압력에서 작동하고, 리치 오일 공급물은 스테이지 5에서 탑으로 유입된다. 컬럼의 오버헤드 온도를 약 130℃로 조절하기 위해 재순환 비는 질량 기준으로 2:1로 사용된다. 오버헤드 응축기(241) 복귀 온도는 40℃이고 재비등기(242) 온도는 329℃이다. 오버헤드 액체 증류 산물은 BTX 탄화수소가 풍부하다. 이것은 또한 BTXN 수집 드럼(220)으로 이송된다. 리치 오일 스트리퍼의 바닥 산물에는 BTXN 성분이 실질적으로 없다. 이것은 100℃로 냉각되어 연속 공정의 린 오일 흡수장치(230)로 재순환되고, 또는 선택적으로 일부는 별도의 수집 드럼(도시되지 않음)으로 이송된다. 흡수장치로 공급되는 린 오일의 온도를 조정하기 위해, 흡수장치 및 리치 오일 스트리퍼 공급물-배출물 열교환기(243) 및 린 오일 냉각기(244)가 사용된다.

[0084] [00084] 급냉 탑 바닥 산물은 약 115℃ 및 3.3bar 게이지(0.43MPa) 압력에서 탑에서 배출된다. 이 액체 산물은 40℃로 냉각되어 상 분리 드럼(250)으로 이송된다. 경질 상부 액체 상을 형성하는 임의의 탄화수소는 분리되어

BTXN 수집 드럼(220)으로 이송되거나 또는 별도의 산물 수집 드럼으로 이송된다. Bio-TCat™ 반응기 배출물에 함유된 열을 제거하는데 사용되는 급냉 탑의 상단으로 다량의 냉각수가 재순환된다. 대안적으로, 급냉탑의 액체 급냉 매질로서 물 대신에 일부 BTXN 산물을 이용하도록 산물 회수 구역이 설계될 수 있다. 이 경우, 상 분리 드럼에서 배출되는 주 액체는 탄화수소일 것이고, 물 산물 및 수분은 하부 액체 상으로서 제거될 것이다.

[00085] 도 6은 수소처리 반응기(HDT) 및 주 분별기의 공정 흐름도이다. HDT 반응기는 수소를 이용하여 헥테로원자 함유 유기 화합물을 이에 대응하는 탄화수소 산물로 변환시킨다. 주 분별기는 인단, 인텐, 나프탈렌 및 기타 다환식 화합물과 같은 중질 C_{10}^{+} 산물로부터 C_4 내지 C_9 또는 C_5 내지 C_9 탄화수소 산물을 분리해내는데 사용된다.

[00086] 도 5에 기술된 수집된 BTXN 산물은 공급 펌프(301)에 의해 25.5bar 게이지(2.6MPa)로 펌핑된다. 98% 순도(나머지는 일산화탄소)의 보충물 수소(makeup hydrogen)는 HDT 반응기에 새로운 수소 보충물(hydrogen makeup)로 사용된다. 수소 압력을 상승시켜 반응 조건을 맞추기 위해 압축기(302)가 사용된다. 미가공된 액체 BTXN 산물은 공급물-배출물 교환기(303)에서 가열되고 그런 다음 가열기(304)에서 전형적인 수소처리 온도(이하 참조)가 되게 가열된다. 가열기는 더 고온의 유체와의 교환, 또는 Bio-TCat™ 공정 또는 이의 하류 회수 구역에서 발생된 고-BTU 폐 가스 중 하나 또는 천연 가스와 같은 연료를 이용하는 연소식 가열기를 비롯한 임의의 적당한 방법을 이용할 수 있다.

[00087] 수소처리 반응기(300)에서 미량의 유기 황, 질소 및 산소 화합물은 수소와의 반응에 의해서 제거된다. 반응기 내 조건은 300 내지 350°C 사이의 온도, 15 내지 55 bar 게이지(1.6 내지 5.6MPa)의 압력, 액공간속도 0.5 내지 5hr⁻¹, 수소 부분압 5 내지 30bar(0.5 내지 3.0MPa) 및 액체 공급물 1m³당 H₂ 25 내지 350nm³의 총 수소 순환 속도(total hydrogen circulation rates)이다. 촉매는 석유 분획들과 함께 나프타 사전처리 공정에 사용되는 통상적인 종류일 수 있다(예컨대, 알루미늄 상의 코발트/몰리브덴, 알루미늄 상의 니켈/몰리브덴, 니켈/텅스텐 등). 이러한 조건하에, 대부분의 헥테로원자 화합물은 탄화수소로 변환되고 헥테로원자는 H₂S, NH₃ 또는 물로 제거된다. 발열성 반응 열을 조절하기 위해, 반응 용기는 여러 분리된 촉매 층과 이들 사이에 기액 분배기 또는 재분배기를 포함하도록 설계될 수 있다. 반응기 층은 3상 "트리클 베드" 방식으로 작동할 수 있어서, 액체 및 증기 반응물은 고형 촉매와 접촉하고, 또는 모든 반응물이 증기 상에 있는 경우에는 2상 방식으로 작동할 수 있다.

[00088] 수소처리 반응기 유래의 산물은 산물 냉각기(306)에서 40°C로 냉각되고, 압력은 고압 분리기 플래시 드럼(310)으로 배출되기 전에 22bar 게이지(2.3MPa)로 저하된다. 드럼에서, 수소-풍부 가스는 액체 산물로부터 분리된다. 분리기 유래의 수소 함유 오프 가스는 수소를 다시 반응기로 순환시키는데 사용되는 재순환 가스 압축기(305)로 이송된다. 수소처리 반응으로부터의 경질 가스 산물 및 과량의 수소를 함유하는 슬립(slip) 스트림은 분리되어 불순물(예, 물, H₂S, NH₃ 등)을 제거하기 위해 재처리되거나, 또는 벤젠 포화 반응기의 하류에서 사용된다. 고압 분리기 유래의 액체 산물은 주 분별기의 하류에서 제거될 약간의 용존 경질 가스를 함유한다.

[00089] 이 모델에서 주분별기(320)는 팩형 또는 트레이형 탑으로, 약 2.6 bar 게이지(0.36MPa) 압력에서 작동하고, 25개의 이론적 스테이지, 40°C에서 작동하는 오버헤드 응축기(321) 및 약 264°C에서 작동하는 바닥 재비등기(322)를 포함한다. 공급물은 주분별기 공급물 가열기에서 150°C로 예열되고 대략 트레이(18)에서 컬럼으로 공급된다. 오버헤드 재순환 비는 질량 기준으로 2.5이다. 증류 산물은 "전범위 C5-C9 아넬로메이트 산물"을 함유하고, 바닥 산물은 C_{10}^{+} 중질 분획을 포함한다. 소량의 폐 가스가 발생되고, 이 소량의 폐 가스는 오버헤드 응축기 축적 드럼(323)으로부터 제거된다.

[00090] 전범위 수소처리된 아넬로메이트 산물은 통상적인 석유 정제 방향족물질 플랜트, 또는 오로지 재생가능 방향족물질 처리용인 분리 및 업그레이드 플랜트로 공급되는 공급물로서 적당하다. 또한, 이 산물은 가솔린 블렌드스톡으로 허용될 수도 있다.

[00091] 연료의 벤젠 함량을 저하시키거나 또는 벤젠-풍부 화학물질 공급원료를 제공하기 위해, 전범위 산물은 추가로 C_6 스플리터 탑을 이용하여 C_6^{-} 분획 및 C_7^{+} 분획으로 분리될 수 있다. 도 7은 C_6 스플리터와 그 다음의 벤젠 포화 유닛의 공정 흐름을 도시한 것이다.

[00092] C_6 스플리터는 약 0.8 bar 게이지(0.18MPa)에서 작동하는 트레이형 또는 팩형 컬럼(400)으로, 50개의

이론적 스테이지, 40℃에서 작동하는 오버헤드 응축기(401) 및 약 140℃의 온도에서 작동하는 재비등기(402)를 포함한다. 환류 비는 2 내지 3 사이이다. C_6^- 산물은 오버헤드에서 수득되고 C_7^+ 중질 나프타는 바닥에서 수득된다. 분별기의 설계 및 작동(design and operation)은 C_6^- 오버헤드 산물에서 톨루엔 또는 이보다 무거운 방향족 물질의 양을 최소화하고, C_7^+ 중질 나프타 산물에서 벤젠의 양을 최소화하도록 최적화될 수 있다.

[00093] [00093] 오버헤드 산물에서 톨루엔의 최소화는 벤젠 포화 유닛에서 메틸-사이클로헥산으로의 수소화에 의해 톨루엔의 손실을 저하시키거나, 또는 에틸렌 또는 프로필렌으로 알킬화에 의해 메틸-에틸- 또는 메틸-프로필-벤젠의 생산을 저하시키거나, 또는 선형 알킬-벤젠 알킬화에서 메틸-장쇄 알킬 벤젠(methyl-long alkyl chain benzenes)의 생산을 저하시키거나, 또는 톨루엔과의 반응으로 인한 수소 소비의 양을 저하시키거나, 또는 톨루엔이 수소화에 의해 메틸 사이클로헥산으로 변환될 때 옥탄 손실을 저하시키거나, 또는 이러한 이유들 중 몇가지를 위해 필요하다. 이와 마찬가지로, C_7 및 이보다 무거운 산물에 존재하는 고농도의 벤젠은 벤젠 함량에 대한 엄중한 제한으로 인해서 가솔린에 블렌딩될 수 있는 그 산물의 양을 제한한다.

[00094] C_6^- 스트림은 에틸벤젠 또는 프로필벤젠을 제조하는 에틸렌 및/또는 프로필렌에 의한 알킬화, 선형 알킬 벤젠을 제조하는 장쇄 알파 올레핀에 의한 알킬화와 같은 벤젠 변환 공정의 공급원료로서 사용될 수 있고, 또는 벤젠은 사이클로헥산을 제조하기 위해 수소화될 수 있다. 도 7은 벤젠 포화 유닛을 도시한 것이다. 벤젠 포화 반응기(410)는 고압 수소를 이용하여 벤젠을 사이클로헥산으로 변환시킨다. 흐름 순서 및 공정 설계(process design)는 Bio-TCat™ 반응기 유래의 전범위 산물을 수소처리하는데 사용된 것과 매우 유사하다. 벤젠을 사이클로헥산으로 변환시키기 위한 일반적인 촉매는 알루미늄나 상의 니켈 또는 알루미늄나 상의 백금을 포함한다. 작동 압력은 20 내지 30bar 게이지(2.1 내지 3.1MPa)이다. 온도 조절은 큰 발열성 열 방출로 인한 열적 폭주 반응을 피하고 더 낮은 온도에서 유리한 벤젠의 높은 변환을 촉진시키는데 매우 중요하다. 약 150 내지 205℃의 전형적인 온도가 바람직하다. 트리클 베드들 또는 다관형 반응기들을 비롯한 다양한 형태의 것들이 벤젠을 사이클로헥산으로 변환시키는데 이용될 수 있다.

[00095] 벤젠 포화 반응기 유래의 사이클로헥산 산물은 40℃로 냉각되고, 분리기 드럼(420)에서 22bar 압력(2.3MPa)하에 수소가 플래시 오프(flash off)된다. 고압 액체는 그 다음 거의 대기압에서 작동하는 플래시 드럼(430)으로 이송된다. 이러한 조건에서 추가 경질 가스가 플래시 오프된다. 그 결과 수득되는 사이클로헥산-풍부 산물은 용매, 나일론 전구체(예, 사이클로헥산을 및 사이클로헥사논)를 제조하기 위한 공급원료로서 사용되거나, 또는 재생 가능한 가솔린 블렌드스톡의 급원으로서 사용될 수 있다.

[00096] 표 1은 모의실험에서 수득된 산물 순도를 정리한 것이다. 주목해야 할 1가지 아이템은 Bio-TCat™ 공정 유래의 특정 산물의 회수율이 반응기에서 실제 배출된 것보다 크다는 것이다. 수율 증가 및 높은 회수율 값은 수소처리 단계에서 일어난 특정 변환 공정때문이다. 예컨대, 페놀은 벤젠으로 변환될 수 있고 크레졸은 수소화 및 고리로부터 알코올 기의 제거에 의해 톨루엔으로 변환될 수 있다. 이것은 바람직한 방향족 산물의 수율을 증가시킨다. 또한, 이것은 혼합물의 비등점을 저하시키는 작용을 하며, 예컨대 페놀은 181℃에서 비등하지만, 벤젠은 80℃에서 비등한다. 이와 마찬가지로, 크레졸은 190 내지 205℃ 범위에서 비등하지만, 톨루엔은 111℃에서 비등한다.

표 1

[00097] (Bio-TCat™ 스트림의 조성)

부피%	스트림 2 전범위	스트림 4 C_6^-	스트림 6 사이클로헥산	스트림 5 C_7^+	중질 방향족물질
벤젠	34.4%	94.8%	0.0%	0.5%	0.0%
톨루엔	44.9%	0.0%	1.3%	70.3%	0.0%
자일렌	13.8%	0.0%	0.1%	21.7%	0.0%
EB	0.7%	0.0%	0.0%	1.2%	0.0%
스티렌	0.5%	0.0%	0.0%	0.8%	0.0%
C9's	2.0%	0.0%	0.0%	3.2%	0.0%
C4+ 비방향족물질	1.5%	3.8%	97.7%	0.2%	0.3%
C5+ 비방향족물질	1.2%	3.0%	97.2%	0.2%	0.3%
중질물	1.4%	0.0%	0.0%	2.2%	100.0%

경질 C3 ⁻	0.6%	1.4%	0.8%	0.0%	0.0%
합계	99.9%	100.0%	100.0%	99.9%	100.3%

- [0098] [00097] 몇몇 실시 예들에서, 벤젠-풍부 분획은 에틸벤젠을 생산하는 에틸렌에 의한 벤젠의 촉매성 알킬화 또는 쿠멘 및 프로필벤젠을 생산하는 프로필렌에 의한 벤젠의 촉매성 알킬화, 또는 LABs를 생산하는 C₁₀-C₁₆ 말단 올레핀에 의한 벤젠의 촉매성 알킬화 또는 이들 중 일부 조합을 포함하는 주요 산물(primary product) 업그레이드 공정에서 업그레이드된다. 본 발명의 몇몇 실시 예들을 수행하는데 있어서, 알킬화 반응 구역의 일부 배출물은 알킬화 반응 구역으로 재도입되어 트랜스알킬화를 통해 유용한 산물의 수율을 증가시킨다. 에틸렌 또는 프로필렌에 의한 벤젠의 알킬화를 포함하는 실시 예들에서, 단위 시간당 알킬화 촉매 층으로 유입되는 화합물의 중량 합계에 대한 동일한 단위 시간당 올레핀계 공급물 스트림에서 알킬화 촉매 층으로 유입되는 올레핀의 중량의 비를 100으로 곱하면, 일반적으로 1.88 미만, 바람직하게는 1.3 미만, 더욱 바람직하게는 0.01 미만이다. 이 비율은 때로 올레핀 비라 지칭된다. 벤젠의 알킬화가 C₁₀-C₁₆ 올레핀과의 반응을 포함할 때, 벤젠에 대한 올레핀의 중량비는 0.1 내지 5일 수 있고, 또는 벤젠에 대한 올레핀의 몰비는 0.01 내지 1일 수 있다. 알킬화 조건은 알킬화 촉매 층으로 유입되는 화합물의 중량을 기준으로 한 최대 올레핀 농도가 바람직하게는 1.88wt% 미만, 가장 바람직하게는 1.3wt% 미만, 더욱 더 바람직하게는 0.01wt% 미만인 것을 포함할 수 있다.
- [0099] [00098] 방향족 공급물 스트림 및 올레핀계 공급물 스트림은 바람직하게 알킬화 촉매 층의 상류에서 조합된다. 알킬화 반응 구역은 하나 이상의 알킬화 촉매 층 및/또는 하나 이상의 알킬화 촉매 반응기를 포함할 수 있고, 각 반응기는 하나 이상의 알킬화 촉매 층을 가질 수 있다.
- [0100] [00099] 이 공정의 알킬화 조건은 일반적으로 1:1 내지 약 25:1인 알킬 기 당 페닐 기의 몰비를 포함한다. 몇몇 실시 예들에서, 이 몰비는 1:1 미만일 수 있고, 최하 0.75:1 또는 그보다 낮을 수 있다. 바람직하게는 에틸 기 (또는 쿠멘 생산에서 프로필 기)당 페닐 기의 몰비는 6:1보다 낮고, 몇몇 실시 예들에서는 2:1 내지 4:1 범위이다.
- [0101] [000100] 일반적으로, 알킬화제, 특히 올레핀계 알킬화제당 알킬화 기질의 주어진 몰비에서, 공급물 스트림에 존재하는 알킬 기에 대한 페닐 기의 몰비가 크면 클수록, 알킬화 반응의 결과로서 일어나는 반응 구역의 온도 상승은 더 작아진다. 반응기는 생산된 열을 제거하기 위해 간접 열교환 수단을 보유할 수 있지만, 반응기는 단열적인 것이 바람직하고, 따라서 배출물 스트림의 출구 온도는 반응물들의 입구 온도보다 높다. 적당한 반응 온도는 바람직하게는 100℃ 내지 알킬화 기질의 임계 온도, 즉 475℃ 또는 심지어 그 이상일 수 있고, 반응 구역의 입구 온도는 일반적으로 200 내지 260℃, 바람직하게는 230 내지 250℃이다. 온도 상승은 일반적으로 5 내지 50℃이고, 바람직하게는 20℃ 미만이다. 반응 구역의 온도 상승은 공급물 스트림에 존재하는 페닐 기 대 에틸 기의 몰비를 조정하여, 예컨대 반응기 배출물의 일부를 재순환시켜 조절할 수 있다. 알킬화 반응기의 반응 구역으로 재순환하는 반응기 배출물은 알킬화 또는 트랜스알킬화 반응의 정도를 유의적인 방식으로 방해하지 않고, 재순환하는 반응기 배출물은 반응 구역 온도를 조절하기 위한 목적에 이용될 수 있다.
- [0102] [000101] 알킬화는 액체 상에서 수행되는 것이 바람직하다. 결과적으로, 반응 압력은 적어도 부분적인 액체 상을 보장하도록 충분히 높을 필요가 있다. 에틸렌이 알킬화제 올레핀인 경우, 반응의 압력 범위는 보통 약 200 내지 약 1000psi(g)(1.4 내지 7.0MPa(g))이고, 더욱 일반적으로 약 300 내지 약 600psi(g)(2.0 내지 4.1MPa(g))이며, 특히 더 일반적으로 약 450 내지 약 600psi(g)(3.1 내지 4.1MPa(g))이다. 바람직하게는, 반응 조건은 벤젠을 액체 상에 유지하기에 충분하고, 에틸렌에 대해 초임계 조건인 것이 좋다. 에틸렌 외에 다른 올레핀인 경우, 본 발명은 일반적으로 50 내지 1000psi(g)(3.4 내지 7.0MPa(g))의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0103] [000102] 알킬화제 에틸렌의 중량공간속도(WHSV, weight hourly space velocity)는 바람직하게는 0.01 내지 2.0hr⁻¹ 인 반면, C₁₀-C₁₆ 올레핀인 경우 WHSV는 0.01 내지 20hr⁻¹ 이다. 존재한다면 적어도 2개의 C₂⁺ 기를 가진 폴리알킬방향족 및 벤젠을 포함하는 방향족물질의 WHSV는 바람직하게는 0.3 내지 500 hr⁻¹ 범위이다.
- [0104] [000103] 휘발성은 증발 특성치(characteristics)를 규정하는 액체 연료의 특성(property)이다. RVP는 가솔린 휘발성의 일반적인 척도이며 일반 명칭인 "Reid Vapor Pressure"의 약어이다. RVP는 ASTM D-323을 이용하는 측정, 또는 D-5191 및 D-4814를 포함하는 연속적인 ASTM 방법을 기반으로 하는 블렌드의 휘발성에 대한 척도이다. RVP는 일반적으로psi 단위로 표현되는데, 그 이유는 RVP가 압력 게이지에서 바로 측정되고 대기압의 추가 없이 기록되기 때문이지만, 이 단위들은 때로 psia로 표시되기도 한다. RVP는 혼합물의 RVP를 계산하기 위해 화

학적 조성물 데이터를 시판 소프트웨어(예, Aspen™ 공정 모의시험)에 입력하여 계산으로 추정할 수 있다. 대안적으로, 개별 스트림들 또는 분자 성분들의 RVP가 측정 또는 계산에 의해 알려지고, 최종 블렌드의 RVP를 추정하고자 하는 복합 블렌드(예, "혼합물")에서, 셰브론 인크(Fundamentals of Petroleum Refining, by Mohamed A. Fahim, Taher A. Al-Sahhaf, Amal Elkilani, Elsevier 2010)에 의해 개발된 RVP Index 방법이 사용될 수 있다. 이 방법에서 각 개별 블렌드 스트림 또는 분자 성분의 RVP 값은 1.25 지수로 증가되고, 풀(pool)에 대한 각 스트림 각각의 블렌딩 부피 기여도를 사용하여 함께 더하고, 그 다음 합계의 1.25 루트를 취한다. 이는 이하 식 (2)로 표시된다.

$$(RVP_{mix})^{1.25} = (\sum(RVP_i^{1.25} * v_i))/(\sum v_i) \quad \text{식 (2)}$$

식 (2)에서, v_i 는 최종 가솔린 블렌드를 구성하는 각 스트림의 부피 분획이고, RVP_i 는 각 스트림의 블렌딩 RVP이다. RVP_{mix} 는 최종 블렌드의 RVP이다.

미국에서, EPA는 지상 수준의 오존에 기여하는 증발성 가솔린 배출물을 저하시키고 오존 관련 건강 문제의 영향을 감소시키기 위해 소매점에서 판매되는 가솔린의 증기압에 대한 규제를 확립했다. 주(state) 및 달(month)에 따라 가솔린 RVP는 9.0psi 또는 7.8psi를 초과할 수 없다. EPA는 9 내지 10부피%의 에탄올을 함유하는 가솔린에 대해 1.0psi RVP 허용성, 즉 1.0psi 더 높은 RVP를 제공하며, 이는 이러한 양의 에탄올을 함유하는 가솔린 블렌드가 10.0 또는 8.8psi에서 판매될 수 있다는 것을 의미한다.

ASTM 4814에 제시된 휘발성 요건들 외에, 가솔린은 일반적으로 펌프에서 포스트된(posted) 최소 옥탄, 전형적으로 보통 등급의 가솔린인 경우 87 옥탄 및 프리미엄 등급의 가솔린인 경우 91 내지 93 옥탄의 (R+M)/2를 충족시켜야 한다. 많은 지역에서, 정유소는 가솔린 품질이 대략 보통 등급과 프리미엄 등급 사이인 옥탄 및 첨가제 패키지를 가진 중간 등급의 가솔린을 제공할 수 있다. 중간 등급의 가솔린의 전형적인 옥탄은 약 89이다.

옥탄가는 스파크 점화식 가솔린 엔진 연료의 노킹(knocking) 경향의 척도이다. 노크(knock)는 전기 스파크가 일어나기 전에 엔진 실린더에서 일어나는 조기 열-화학적 유도 연소 점화를 의미한다. 이것은 엔진 구성부품에 손상을 일으킬 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 연료의 옥탄 비율이 높을수록 엔진의 노크가 일어나기가 더 쉽지 않다. 또한, 고옥탄 연료는 고 압축비 작동을 위해 설계된 엔진에 엔진 중량당 증가된 파워 출력(즉, 비출력(比出力))을 제공하는 더 높은 실린더 압축을 지속할 수도 있다.

화학적 조성에 근거한 혼합물의 옥탄가는 기존 블렌딩 모델을 이용하여 적당한 정확도로 추정할 수 있다. 옥탄은 문헌[Jaffe et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 337-345]의 옥탄가 블렌딩 모델을 사용하여 계산할 수 있다. 표 2는 옥탄가, 옥탄 블렌딩 계수 " β "(Jaffe et al. 참조), 및 이 계산에 사용된 화합물의 RVP를 제시한다. Jaffe et al에 기술된 상호작용 파라미터(예, k_{12})는 여기에 사용되지 않았다.

표 2

(산물 스트림의 물리적 특성을 계산하는데 사용된 개별 성분들의 물리적 특성 데이터)

화합물	밀도, g/cm ³	RON	MON	β_{RON}	β_{MON}
i-펜탄	0.6244	92.0	90.3	2.0204	0.4278
n-펜탄	0.6311	62.0	62.6	2.0559	0.3092
헥산 및 헥센	0.6579	76.0	73.9	2.0204	0.4278
벤젠	0.8846	102.7	105.0	3.3984	0.4773
사이클로헥산	0.7834	82.5	77.2	1.6870	0.2821
헵탄 및 헵텐	0.6881	90.0	78.0	2.0559	0.3092
메틸 사이클로헥산	0.7740	82.0	77.0	1.6870	0.2821
톨루엔	0.8717	118.0	103.5	3.3984	0.4773
옥탄 및 옥텐	0.7068	90.0	77.0	2.0559	0.3092
에틸 벤젠	0.8717	112.0	105.0	3.3984	0.4773
o-자일렌	0.8847	112.0	105.0	3.3984	0.4773
m-자일렌	0.8689	112.0	105.0	3.3984	0.4773
p-자일렌	0.8657	112.0	105.0	3.3984	0.4773
노난 및 노넨	0.7219	50.0	60.0	2.0559	0.3092
C9 방향족물질	0.8664	110.0	101.0	3.3984	0.4773

C10+ 방향족물질	0.9650	105.0	94.0	3.3984	0.4773
------------	--------	-------	------	--------	--------

- [0112] [000109] 본 발명의 목적은 도 1 내지 도 7에 묘사된 바이오매스 업그레이드 공정들을 통해 가치있는 가솔린 블렌드스톡 조성물, 화학적 공급원료 또는 이 둘 모두를 제공하는 것이다. 바이오매스의 촉매적 열분해에 의해 생산된 방향족 산물 분획, 원료로부터 응축성 물질의 분리, 온화한 수소처리 및 비등점이 약 185℃ 미만인 분획의 분리 및 이 분획에 대한 비등점이 약 85℃ 미만인 경질 분획 및 비등점이 약 85 내지 약 185℃ 범위인 중질 분획으로의 추가 분리가 고려된다.
- [0113] [000110] 본 발명의 한 실시 예는 a) 유체층 반응기에서 바이오매스를 열분해 및 촉매반응으로 반응시키는 단계, b) 산물 혼합물을 물 또는 탄화수소 액체와의 혼합에 의해 급냉시키는 단계, c) 물 급냉 혼합물로부터 증기를 분리하는 단계, d) 증기로부터 유기상을 응축 및 분리하는 단계, e) 유기 상을 고비등 분획 및 저비등 분획으로 분리하는 단계, f) 저비등 분획의 적어도 일부를 수소처리하는 단계, 및 g) 재생가능한 가솔린 블렌드스톡 및 이로부터 화학물질을 회수하는 단계에 의해 생산된 방향족물질 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 재생가능 연료, 예컨대 가솔린, 가공처리 공급원료이다. 유기상을 고비등 분획 및 저비등 분획으로 분리하고 수소처리하는 단계들(단계 e 및 f)은 순서가 역전될 수 있고, 즉 응축된 물질의 수소처리 단계 f)는 고비등 분획과 저비등 분획으로의 분리 단계 e) 전에 또는 후에 수행될 수 있다.
- [0114] [000111] 본 발명의 한 실시 예에서, 고비등 분획과 저비등 분획으로의 유기상의 분리 단계 e)는 185℃ 미만에서 비등하는 물질로부터 약 185℃ 이상에서 비등하는 물질을 분리하기 위해 수행된다. 185℃ 이상에서 비등하는 물질의 제거 후, 혼합물은 적어도 25, 또는 적어도 35, 또는 적어도 40, 또는 25 내지 60, 또는 35 내지 55부피%의 톨루엔, 및 적어도 15, 또는 적어도 20, 또는 적어도 25, 또는 15 내지 40, 또는 20 내지 35부피% 벤젠, 및 적어도 5, 또는 적어도 8, 또는 적어도 10, 또는 5 내지 20, 또는 8 내지 15부피% 자일렌, 및 15 미만, 또는 10 미만, 또는 5 미만, 또는 0.01 내지 15, 또는 2 내지 10부피%의 트리메틸벤젠, 나프탈렌 및 다른 고비등 물질의 합, 및 10 미만, 또는 5 미만, 또는 3 미만, 또는 0.5 내지 10, 또는 1 내지 5부피% 파라핀, 및 0.4 미만, 또는 0.1중량% 미만, 또는 100ppm 미만, 또는 25ppm 미만, 또는 0.1 내지 4000ppm, 또는 1 내지 1000ppm 올레핀(올레핀 중량 기준), 및 10ppm 미만, 또는 5ppm 미만, 또는 2ppm 미만, 또는 0.1 내지 10ppm, 또는 0.2 내지 5ppm(중량 기준) 황, 및 10ppm 미만, 또는 5ppm 미만, 또는 2ppm 미만, 또는 0.1 내지 10ppm, 또는 0.2 내지 5ppm(중량 기준) 질소, 및 1 미만, 또는 0.1 미만, 또는 0.01중량% 미만, 또는 100ppm 미만, 또는 10ppm 미만, 또는 1ppm 미만, 또는 0.1 내지 10000ppm, 또는 0.2 내지 1000ppm 산소(중량 기준)를 함유할 수 있다. 이 혼합물은 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 100, 또는 적어도 103, 또는 적어도 105, 또는 103 내지 111, 또는 105 내지 109일 수 있다. 이 혼합물은 계산된 RVP가 5 미만, 또는 3 미만, 또는 2psi 미만일 수 있다.
- [0115] [000112] 본 발명의 다른 실시 예들은 유체층 반응기에서 바이오매스를 열분해 및 촉매반응으로 반응시키는 단계, 산물 혼합물을 물 또는 탄화수소 액체와의 혼합에 의해 급냉시키는 단계, 물 급냉 혼합물로부터 증기를 분리하는 단계, 증기로부터 유기상을 응축 및 분리하는 단계, 유기 상을 고비등 분획 및 저비등 분획으로 분리하는 단계, 저비등 분획의 적어도 일부를 수소처리하는 단계, 이로부터 응축가능한 산물을 회수하는 단계, 및 응축된 산물을 약 85℃보다 낮은 온도에서 비등하는 분획 및 약 85℃보다 높은 온도에서 비등하는 분획으로 분리하는 단계들에 의해 생산된 방향족물질 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 재생가능한 연료 블렌드스톡 또는 가공처리 공급원료이다. 저비등 분획은 적어도 75, 또는 적어도 85, 또는 적어도 90, 또는 75 내지 99.9, 또는 85 내지 99부피% 벤젠(부피 기준), 및 20% 미만, 또는 15% 미만, 또는 10 미만, 또는 1 내지 20, 또는 5 내지 10부피% 펜탄, 헥산, 및 헵탄(부피 기준), 및 20 미만, 또는 15 미만, 또는 10 미만, 또는 1 내지 20, 또는 2 내지 15부피%의 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 및 트리메틸벤젠의 합(부피 기준), 및 0.4% 미만, 또는 0.1중량% 미만, 또는 100ppm 미만, 또는 25ppm 미만, 또는 1 내지 1000ppm, 또는 2 내지 25ppm 올레핀(중량 기준), 및 10ppm 미만, 또는 5ppm 미만, 또는 2ppm 미만, 또는 0.01 내지 10ppm, 또는 0.01 내지 5ppm(중량 기준) 황, 및 10중량ppm 미만, 또는 5중량ppm 미만, 또는 2중량ppm 미만, 또는 0.01 내지 10중량ppm, 또는 0.01 내지 5중량ppm 질소, 및 1% 미만, 또는 0.1% 미만, 또는 0.01중량% 미만, 또는 100ppm 미만, 또는 10ppm 미만, 또는 1ppm 미만, 또는 0.01 내지 1000ppm, 또는 0.01 내지 10ppm 산소(중량 기준)를 함유할 수 있다. 이 혼합물은 계산된 옥탄 비율(R+M/2)이 적어도 99, 또는 적어도 100, 또는 적어도 101, 또는 99 내지 103, 또는 101 내지 103일 수 있다. 이 혼합물은 계산된 RVP가 7 미만, 또는 5 미만, 또는 4psi 미만일 수 있다. 고비등 분획은 적어도 50 부피%, 또는 적어도 60부피%, 또는 적어도 65부피% 톨루엔, 및 적어도 10, 또는 적어도 15, 또는 적어도 20부피% 자일렌, 및 15 미만, 또는 10 미만, 또는 5부피% 미만의 벤젠, 및 15 미만, 또는 10 미만, 또는 6부피% 미만의 C₉ 및 그 이상의 방향족물질, 및 2 미만, 또는 1 미만, 또는 0.5부피% 미만의 파라핀, 및 0.4중량% 미만, 또는

는 0.1중량% 미만, 또는 100ppm 미만, 또는 25ppm 미만의 올레핀(중량 기준), 및 10ppm 미만, 또는 5ppm 미만, 또는 2ppm 미만의 황(중량 기준), 및 10ppm 미만, 또는 5ppm 미만, 또는 2ppm 미만(중량 기준) 질소, 및 1중량% 미만, 또는 0.1중량% 미만, 또는 0.01중량% 미만, 또는 100ppm 미만, 또는 10ppm 미만, 또는 1ppm 미만의 산소(중량 기준)를 함유할 수 있다. 이 혼합물은 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 100, 또는 적어도 105, 또는 적어도 107, 또는 100 내지 117, 또는 105 내지 111일 수 있다. 이 혼합물은 계산된 RVP가 3 미만, 또는 2 미만, 또는 1.5psi 미만일 수 있다. 본 발명의 다른 실시 예는 고비등 분획이 0.1 내지 10부피%이고 가솔린이 혼합물의 90 내지 99.9부피%인 가솔린과 같은 석유 유래 물질과 고비등 분획의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 다른 실시 예는 고비등 분획이 1 내지 25부피%이고 에탄올이 혼합물의 75 내지 99부피%인 고비등 분획과 에탄올의 혼합물을 포함한다.

[0116] [000113] 본 발명의 다른 실시 예는 유체층 반응기에서 바이오매스를 열분해 및 촉매반응으로 반응시키는 단계, 산물 혼합물을 물 또는 탄화수소 액체와의 혼합에 의해 급냉시키는 단계, 물 급냉 혼합물로부터 증기를 분리하는 단계, 증기로부터 유기상을 응축 및 분리하는 단계, 유기 상을 고비등 분획 및 저비등 분획으로 분리하는 단계, 저비등 분획의 적어도 일부를 수소처리하는 단계, 이로부터 응축가능한 산물을 회수하는 단계, 및 응축된 산물을 약 85℃미만에서 비등하는 분획 및 약 85℃ 이상에서 비등하는 분획으로 분리하는 단계 및 약 85℃ 미만에서 비등하는 분획을 수소처리하는 단계들에 의해 생산된 탄화수소 혼합물을 함유하는 재생가능한 연료 블렌드스톡 또는 가공처리 공급원료이다. 이 혼합물은 적어도 80, 또는 적어도 85, 또는 적어도 90, 또는 적어도 95, 또는 80 내지 99부피% 사이클로헥산, 및 1% 미만, 또는 0.1중량% 미만, 또는 100ppm 미만, 또는 10ppm 미만, 또는 1ppm 내지 1중량% 벤젠, 및 10 미만, 또는 7 미만, 또는 5 미만, 또는 1 내지 <10부피% 펜탄, 헥산 및 헵탄, 및 1 미만, 또는 0.1중량% 미만, 또는 100ppm 미만, 또는 10ppm 미만, 또는 1ppm 내지 <1중량%의 톨루엔, 자일렌, 트리메틸 벤젠 및 나프탈렌의 합, 및 100ppm 미만, 또는 10ppm 미만, 또는 1ppm 미만, 또는 0.1 내지 <100ppm 올레핀(중량 기준), 및 5ppm 미만, 또는 2ppm 미만, 또는 1ppm 미만, 또는 0.1 내지 <5ppm(중량 기준) 황, 및 10ppm 미만, 또는 5ppm 미만, 또는 2ppm 미만, 또는 1 내지 <10ppm(중량 기준) 질소, 및 1% 미만, 또는 0.1% 미만, 또는 0.01중량% 미만, 또는 100ppm 미만, 또는 10ppm 미만, 또는 1ppm 미만, 또는 1ppm 내지 <0.1중량% 산소를 함유한다. 이 혼합물은 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 70, 또는 적어도 75, 또는 적어도 80, 또는 75 내지 80, 또는 76 내지 77일 수 있다. 이 혼합물은 계산된 RVP가 7 미만, 또는 5 미만, 또는 4 미만, 또는 2 내지 <7, 또는 3 내지 5psi일 수 있다. 본 발명의 다른 실시 예는 석유 유래의 물질과 수소처리된 저비등 분획의 혼합물을 포함한다. 이 혼합물은 추가로 정제되어 적어도 95, 또는 적어도 99, 또는 적어도 99.5% 사이클로헥산을 함유하는 고순도 화학 공급원료 품질의 사이클로헥산을 제공할 수 있다. 본 발명의 다른 실시 예는 수소처리된 분획이 0.1 내지 10부피%이고 가솔린이 혼합물의 90 내지 99.9부피%인 가솔린과 같은 석유 유래 물질과 수소처리된 분획의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 다른 실시 예는 수소처리된 분획이 1 내지 25부피%이고 에탄올이 혼합물의 75 내지 99부피%이며, 또는 적어도 99%인, 또는 적어도 99.5% 사이클로헥산을 함유하는, 수소처리된 분획과 에탄올의 혼합물을 포함한다.

[0117] [000114] 저비등 분획의 수소처리는 H₂ 함유 기체와 액체를 0.1MPa 내지 10MPa(1 내지 100atm), 바람직하게는 0.2 내지 2MPa(2 내지 20atm), 40 내지 350℃, 바람직하게는 40 내지 200℃의 온도에서 고형 촉매의 존재하에 접촉시켜 수행할 수 있다. 수소처리 공정에 유용한 고형 촉매는 Al, Si, Ti, Zr, Th, Mg, Ca의 산화물들 또는 이들 중 몇몇의 조합을 포함하는 산화물 지지체에 침착된 Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Mo, W 또는 이의 조합을 결정형 고형물 또는 무정형 혼합물로서 포함한다. 몇몇 경우에 촉매는 염소화된 알루미늄, 제올라이트성 알루미늄, 활성 탄소, 점토, 알루미늄시멘트, 희토 산화물 또는 알칼리 토류 산화물을 포함할 수 있다. 수소처리는 공급물과 수소가 병류 또는 역류로 흐르는 고정층, 트리클 베드, 촉매성 증류 반응기, 다관형 반응기, 유체층 반응기에서 수행될 수 있다. 증류 반응기의 적당한 조건 및 작동은 참고에 의해 본원에 통합되는 미국 특허 8,808,533 및 미국 특허 공개번호 2010/0063334에 기술되어 있다.

[0118] [000115] 본 발명의 다른 실시 예는 유체층 반응기에서 바이오매스를 열분해 및 촉매반응으로 반응시키는 단계, 산물 혼합물을 물 또는 탄화수소 액체와의 혼합에 의해 급냉시키는 단계, 물 급냉 혼합물로부터 증기를 분리하는 단계, 증기로부터 유기상을 응축 및 분리하는 단계, 유기 상을 고비등 분획 및 저비등 분획으로 분리하는 단계, 저비등 분획의 적어도 일부를 수소처리하는 단계, 이로부터 응축가능한 산물을 회수하는 단계, 및 응축된 산물을 약 85℃보다 낮은 온도에서 비등하는 분획 및 약 85℃보다 높은 온도에서 비등하는 분획으로 분리하는 단계, 약 85℃보다 낮은 온도에서 비등하는 분획을 수소처리하는 단계, 및 분리된 고비등 분획 및 약 85℃보다 낮은 온도에서 비등하는 수소처리된 분획을 결합하는 단계들에 의해 생산된 방향족물질 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 재생 가능한 연료 블렌드스톡이다. 이 혼합물은 85℃ 미만에서 비등하는 수소처리된 물질 1 내

지 99부피%, 및 85℃ 이상에서 비등하는 물질 1 내지 99부피%를 함유할 수 있다. 이 혼합물은 적어도 10, 또는 적어도 20, 또는 적어도 25, 또는 적어도 27, 또는 10 내지 40부피% 사이클로헥산, 및 적어도 30, 또는 적어도 35, 또는 적어도 40, 또는 적어도 45, 또는 30 내지 60부피% 톨루엔, 및 적어도 5, 또는 적어도 10, 또는 적어도 14, 또는 5 내지 25부피% 자일렌, 및 10 미만, 또는 5 미만, 또는 3 미만, 또는 1 내지 <10부피% 벤젠, 및 5 미만, 또는 3 미만, 또는 2 미만, 또는 0.1 내지 <5부피% 헥산 및 헨탄, 및 1 미만, 또는 7 미만, 또는 5 미만, 또는 1 내지 <10부피%의 트리메틸벤젠과 나프탈렌의 합, 및 0.4중량% 미만, 또는 0.1중량% 미만, 또는 100ppm 미만, 또는 25ppm 미만, 또는 1ppm 미만, 또는 0.1ppm 내지 <0.4중량% 올레핀, 및 5ppm 미만, 또는 2ppm 미만, 또는 1ppm 미만, 또는 0.1 내지 <5ppm(중량 기준) 황, 및 10ppm 미만, 또는 5ppm 미만, 또는 2ppm 미만, 또는 0.1 내지 <10ppm(중량 기준) 질소, 및 1중량% 미만, 또는 0.1중량% 미만, 또는 0.01중량% 미만, 또는 100ppm 미만, 또는 10ppm 미만, 또는 1ppm 미만, 또는 0.1ppm 내지 <1중량%, 또는 0.1 내지 100ppm 산소(중량 기준)를 함유한다. 이 혼합물은 계산된 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 95, 또는 적어도 97, 또는 적어도 100, 또는 95 내지 110, 또는 97 내지 105일 수 있다. 이 혼합물은 계산된 RVP가 5 미만, 또는 3 미만, 또는 2 미만, 또는 0.1 내지 <5psi일 수 있다. 본 발명의 다른 실시 예는 상기 혼합물과 석유 유래 물질, 또는 에탄올 또는 이 둘 모두가 가솔린 산물에 혼합된 혼합물을 함유한다. 본 발명의 다른 실시 예는 이러한 재생 가능한 혼합물과 가솔린 같은 석유 유래 물질의 혼합물로서, 재생 가능한 혼합물이 0.1 내지 10부피%이고 가솔린이 혼합물의 90 내지 99.9부피%인 혼합물을 포함한다. 본 발명의 다른 실시 예는 재생 가능한 혼합물과 에탄올의 혼합물로서, 에탄올이 상기 혼합물의 75 내지 99부피%이고, 재생 가능한 혼합물이 1 내지 25부피%인 혼합물을 포함한다.

[0119] [000116] 가솔린은 정유소나 그 외에서 생산되고 정유소 또는 유통 터미널에서 블렌딩(예컨대, 에탄올 스플래시 블렌딩)되는 다양한 블렌드 스톡으로부터 제조된, 수백가지의 개별 화학물질의 복잡한 혼합물이다. 기술적, 규제적 및 상업적 요구들을 만족시키기 위해, 가솔린 최종 마무리된 블렌드는 증기압, 벤젠 함량, 황, 옥탄 등에 대한 제한, 및 이익 실현을 하면서 소비자 시장에 판매할 최소 부피를 비롯한 여러 제약들을 충족시켜야 한다. 따라서, 다양한 블렌드 스톡들의 한 조합보다 많은 조합과 비율이 모든 제약과 요구들을 만족시키는 최종 가솔린을 생산할 수 있게 한다. 사양들을 만족시키는 유익한 블렌드 확인의 어려움 및 중요성으로 인해, 정유소는 일반적으로 이러한 목표들을 달성하기 위해 주로 선형 또는 비선형 프로그래밍 방법("LPs"), 최신 전산 도구들을 필요로 한다.

[0120] [000117] 한 실시 예로, 가솔린 블렌딩 시스템은 재생 가능한 가솔린 조성물을 생산하기 위해 본 발명의 방법의 재생 가능한 바이오매스 유래의 블렌드스톡의 적어도 일부와 석유 유래 가솔린을 배합하는데 사용될 수 있다. 재생 가능한 가솔린 조성물은 적어도 80, 또는 적어도 85, 또는 적어도 90, 또는 적어도 95부피%, 및/또는 최대 96, 또는 최대 98, 또는 최대 99, 또는 최대 99.5부피%; 또는 80 내지 99.5, 또는 90 내지 98부피% 양의 석유 유래 가솔린; 적어도 0.1, 또는 0.5, 또는 1, 또는 5부피%, 및/또는 최대 20, 또는 최대 15, 또는 최대 10 또는 최대 5부피%, 또는 0.1 내지 20, 또는 1 내지 10부피% 양의 재생 가능한 블렌드스톡 분획을 함유할 수 있다. 재생 가능한 가솔린 조성물은 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 87, 또는 적어도 90, 또는 적어도 92이고, RVP가 10 미만, 또는 9 미만, 또는 8 미만, 또는 5 내지 10psi이며, 황 함량이 30ppm 미만, 또는 20ppm 미만, 또는 10ppm 미만, 또는 1 내지 30ppm, 또는 2 내지 20ppm이고, 방향족물질 함량이 30 미만, 또는 25 미만, 또는 16부피% 미만이거나, 또는 적어도 5, 또는 적어도 10, 또는 적어도 15, 또는 5 내지 30, 또는 15 내지 25부피%일 수 있다.

[0121] [000118] 대안적으로, 다른 실시 예에서, 가솔린 블렌딩 시스템은 재생 가능한 가솔린 조성물을 생산하기 위해 본 발명의 방법의 재생 가능한 바이오매스 유래 블렌드스톡의 적어도 일부 및 에탄올과 석유 유래 가솔린을 배합하는데 사용될 수 있다. 재생 가능한 가솔린 조성물은 석유 유래 가솔린을 적어도 80, 또는 85, 또는 90, 또는 95부피%, 및/또는 최대 96, 또는 최대 98, 또는 최대 99, 또는 최대 99.5부피%; 또는 80 내지 99.5, 또는 90 내지 98부피%의 양으로; 에탄올을 적어도 1, 또는 적어도 5, 또는 적어도 10, 또는 최대 25, 또는 최대 20, 또는 최대 15, 또는 최대 10부피%, 또는 1 내지 20, 또는 5 내지 15부피%의 양으로, 및 재생 가능한 블렌드스톡 분획을 적어도 0.1, 또는 적어도 0.5, 또는 적어도 1, 또는 적어도 5, 또는 적어도 8부피%, 또는 최대 20, 또는 최대 15, 또는 최대 10, 또는 최대 5부피%, 또는 0.1 내지 20, 또는 1 내지 10부피%의 양으로 함유할 수 있다. 재생 가능한 가솔린 조성물은 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 87, 또는 적어도 90, 또는 적어도 92이고, RVP가 10 미만, 또는 9 미만, 또는 8 미만, 또는 5 내지 <10psi이며, 황 함량이 30ppm 미만, 또는 20ppm 미만, 또는 10ppm 미만, 또는 1 내지 <30ppm, 또는 2 내지 20ppm이고, 방향족물질 함량이 30 미만, 또는 25 미만, 또는 16부피% 미만이거나, 또는 적어도 5, 또는 적어도 10, 또는 적어도 15, 또는 5 내지 30, 또는 15 내지 25부피%일 수 있다.

[0122] [000119] 대안적으로, 다른 실시 예에서, 가솔린 블렌딩 시스템은 본질적으로 100% 재생 가능한 가솔린 조성물을 생산하기 위해 본 발명의 방법의 재생 가능한 바이오매스 유래의 블렌드스톡의 적어도 일부와 에탄올을 배합하는데 사용될 수 있다. 재생 가능한 가솔린 조성물은 에탄올을 적어도 60, 또는 적어도 70, 또는 적어도 80, 또는 적어도 85부피% 및/또는 최대 90, 또는 최대 95, 또는 최대 99부피%, 또는 70 내지 99, 또는 80 내지 90부피%의 양으로, 그리고 재생 가능한 블렌드스톡 분획을 적어도 1, 또는 적어도 5, 또는 적어도 10, 또는 적어도 15, 또는 최대 40, 또는 최대 30, 또는 최대 20, 또는 최대 15부피%, 또는 1 내지 40, 또는 5 내지 15부피%의 양으로 함유할 수 있다. 재생 가능한 가솔린 조성물은 옥탄 비율((R+M)/2)이 적어도 87, 또는 적어도 90, 또는 적어도 92, 또는 적어도 100일 수 있고, RVP가 10 미만, 또는 9 미만, 또는 8 미만, 또는 6 미만 또는 3 내지 9psi이며, 황 함량이 30ppm 미만, 또는 20ppm 미만, 또는 15ppm 미만, 또는 1 내지 <30ppm, 또는 2 내지 20ppm이고, 방향족물질 함량이 30 미만, 또는 25 미만, 또는 16부피% 미만이거나, 또는 적어도 5, 또는 적어도 10, 또는 적어도 15, 또는 5 내지 <30, 또는 10 내지 25부피%일 수 있다.

[0123] [000120] 이하의 실험 예들(examples)은 본 발명 및 이의 사용 능력을 증명한다. 본 발명은 다른 그리고 차이가 나는 실시 예들이 가능할 수 있고, 이의 몇몇 세부사항들은 본 발명의 취지와 범위에서 벗어남이 없이 다양하고 분명한 관점들에서 변형이 있을 수 있다. 따라서, 실험 예들은 당연히 예시적인 것으로 간주되어야 하며 제한적인 것이 아니다. 모든 퍼센트는 다른 표시가 없는 한 중량을 기준으로 한다.

[0124] 실험 예 1

[0125] [000121] 도 1, 2, 3 및 4에 제시된 Bio-TCat™ 공정 및 산물 업그레이드 및 분리 공정을 평가하기 위해 Aspen™ 모델을 준비했다. 이 모델에서 Bio-TCat™ 공정으로부터 응축된 미가공 액체 산물을 모의실험하는 물질의 혼합물을 온화한 조건에서 수소처리하여 황, 질소, 올레핀, 디엔, 함산소물 및 다른 불순물의 농도가 저하된 산물 스트림을 생산했다. 전체 수소처리된 스트림은 "C₅⁺ 액체 산물"로 확인할 수 있고, 증류에 의해 고비등 물질이 분리된 분획은 "C₅-C₉ 산물 컷"으로 확인될 수 있으며, 도 1, 2, 3 및 4에서 스트림 1로 표시했다. C₅⁺ 액체 산물은 가솔린 범위 외에서 비등하는 분자를 비롯하여, 탄소 수가 5개 이상인 모든 분자를 함유한다. C₅-C₉ 산물 컷은 가솔린 범위에서 비등하고, C₅⁺ 산물에 함유된 부분 정제된 산물이다. 이것은 C₅⁺ 산물의 증류에 의해 수득된다. 온화한 수소처리 후, 모델 계산은 C₅-C₉ 산물 컷에 존재하는 헤테로원자 종의 농도가 1ppm 미만의 황, 1ppm 미만의 질소이고, 올레핀, 디엔 및 스티렌 함량도 100ppm 미만으로 감소된 것으로 나타난다. 온화한 수소처리 후 C₅-C₉ Bio-TCat™ 산물은 "아넬로메이트 전범위 산물(AnelloMate Full Range Product)"로 지칭한다. 다양한 분획들의 조성물은 이 모델을 사용하여 계산했고, 표 3에 정리했다(모든 값들은 중량ppm이다).

표 3

[0126] (온화한 수소처리(HDT) 전 및 후에 Bio-TCat™ 산물(C₅⁺ 액체 산물) 및 아넬로메이트 전범위(C₅-C₉ 산물 컷) 산물의 조성)

	HDT 전의 액체 산물의 조성		HDT 후의 액체 산물의 조성	
헤테로원자 및 불포화물 ppmw	C ₅ ⁺ 액체 산물	C ₅ -C ₉ 산물 컷	C ₅ ⁺ 액체 산물	C ₅ -C ₉ 산물 컷
산소	7,959	3,479	<1	<1
황	59	74	<1	<1
질소	335	434	<1	<1
C ₅ ⁺ 올레핀	5,958	8,994	<100	<100
C ₅ ⁺ 디엔	0	0	<100	<100
스티렌	4,727	6,134	<100	<100

[0127] [000122] 표 3의 결과는 Bio-TCat™ 공정의 전체 액체 산물 및 이로부터 분리된 C₅-C₉ 산물 컷의 온화한 수소처리가 검출 한도 이하, 즉 1ppm 미만인 황, 질소 및 산소 농도, 및 올레핀 및 디엔 농도가 100ppm 이하인 산물 스트림의 결과를 낳고, 이것은 이 스트림이 가솔린 블렌드스톡 또는 화학물질 생산의 귀중한 공급물인 것

을 시사한다는 것을 보여준다.

[0128] 실험 예 2

[0129] [000123] 도 1에 묘사된 본 발명의 공정의 전산 모델은 Aspen™에서 개발되었다. Benfree™ 벤젠 수소화 공정 변환율 및 선택성은 시판원에서 입수했다. 표 4에는 전산 모델에서 계산된 다양한 산물 스트림의 조성을 정리했다. 표 4의 아래 섹션은 밀도, 초기 Bio-TCat™ 전범위 산물 대비 각 스트림의 부피 퍼센트, 및 계산된 옥탄가 및 증기 압력을 비롯한 다양한 스트림들의 연료 관련 물리적 성질을 포함한다.

[0130] [000124] 분리, 수소화 및 재조합 후 부피 퍼센트는 100% 이상으로 증가한다. 이 현상은 "부피 팽창"이라 불리고 있는 것으로 정유 산업분야에 잘 알려져 있다. 질량은 모든 시스템에서 보존되지만, 부피는 반드시 보존되지는 않는다. 부피 팽창은 분자가 한 상태에서 다른 상태로 변환될 때 일어나는 밀도 변화로 인해 나타난다. 이 경우, 부피 팽창은 벤젠의 사이클로헥산으로의 변환때문인 것으로, 순수 화합물의 밀도는 각각 885 및 785 kg/m³이다(NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook 참조).

[0131] [000125] 화학적 조성을 기반으로 할 때, 공정 모델에서 수득된 혼합물의 옥탄가는 Jaffe et al(Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 337-345)의 옥탄가 블렌딩 모델과 함께 표 3의 화학적 조성을 사용하여 추정했다.

[0132] [000126] 공정 모델에서 수득한 화학적 조성을 기반으로 하여, 산물 혼합물의 Reid 증기압은 표 4에 제시했다. 이 계산은 상기 식 2를 사용하여 수행했고, 여기서 vi는 최종 가솔린 블렌드를 구성하는 각 스트림의 부피 분획이고, RVPi는 각 스트림의 블렌딩 RVP이며, RVPmix는 최종 블렌드의 RVP이다. 확인가능한 각 화학적 화합물의 RVP를 기반으로 한 각 아넬로메이트 스트림의 계산된 RVP는 표 4에 제시했다(부피 %).

표 4

[0133] (도 1의 공정에 따른 산물 스트림의 조성 및 특성)

	스트림				
	1	4	6	5	5+6
화합물, vol%	아넬로메이트 전범위 산물	아넬로메이트 C6-스플리터 경질 나프타	아넬로메이트 경질 나프타 (벤젠 포화 후)	아넬로메이트 C7-C9 중질 나프타(C6-스플리터 유래)	아넬로메이트 배합된 사이클로헥산 + C7-C9
i-펜탄	0.1%	0.2%	0.1%	0.0%	0.0%
n-펜탄	0.3%	0.8%	0.5%	0.0%	0.2%
헥산 및 헥센	0.6%	1.7%	1.4%	0.0%	0.5%
벤젠	34.9%	97.0%	0.0%	1.9%	1.2%
사이클로헥산	0.0%	0.0%	97.8%	0.0%	36.3%
헵탄 및 헵텐	0.2%	0.3%	0.3%	0.2%	0.2%
메틸 사이클로헥산	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
톨루엔	45.5%	0.0%	0.0%	69.6%	43.8%
옥탄 및 옥텐	0.2%	0.0%	0.0%	0.2%	0.1%
에틸 벤젠	0.8%	0.0%	0.0%	1.2%	0.7%
o-자일렌	2.9%	0.0%	0.0%	4.4%	2.8%
m-자일렌	6.7%	0.0%	0.0%	10.3%	6.5%
p-자일렌	4.4%	0.0%	0.0%	6.7%	4.2%
노난 및 노넨	0.1%	0.0%	0.0%	0.1%	0.1%
C9 방향족물질	2.1%	0.0%	0.0%	3.2%	2.0%
C10+ 방향족물질	1.4%	0.0%	0.0%	2.2%	1.4%
합계	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
밀도@15C/4, kg/m³	873	878	781	871	837
계산된 RON	111	102	82	116	108
계산된 MON	104	104	77	103	97
계산된 ((R+M)/2)	107	103	80	110	102
계산된 RVP, psia	1.9	3.2	3.1	1.0	1.9
총 방향족물질	98.6%	97.0%	0.0%	99.5%	62.6%

[0134] [000127] 표 4의 데이터는 가치있는 가솔린 블렌딩 스톱이 도 1에 묘사된 흐름도에 따른 Bio TCat™ 공

정의 산물로부터 제조될 수 있다는 것을 보여준다. 표 4의 데이터는 유체층 반응기에서 바이오매스를 열분해 및 촉매반응으로 반응시키는 단계, 이 산물 혼합물을 물 또는 탄화수소 액체와의 혼합에 의해 급냉시키는 단계, 이 물 급냉 혼합물로부터 증기를 분리시키는 단계, 이 증기로부터 유기 상을 응축 및 분리하는 단계, 응축된 유기 상의 적어도 일부를 수소처리하는 단계를 포함하는 본 발명의 방법에 의해 제조된 블렌드스톡이 옥탄, 벤젠 함량, 황 함량 또는 RVP와 관련된 규제 기준을 만족시키는 연료 혼합물을 제공하는 가솔린과의 블렌딩에 유용할 수 있는 물리적 특성을 갖고 있음을 나타낸다.

[0135] 실험 예 3

[000128] 가솔린 블렌딩 선형 프로그래밍 모델은 일반 정유소 작업 및 정유소 스트림 수율과 블렌딩 특성에 대한 문헌의 소스를 사용하여 여기서 생산된 다양한 블렌드 스톡을 기술하기 위해 Excel-Solver로 작성되었다. 그런다음 이 모델은 에탄올 및 아넬로메이트 산물을 단독으로 또는 각각의 조합으로 사용하여 가솔린 베이스 블렌드("BOB" 또는 합산소물 블렌딩의 블렌드스톡)에 블렌딩하여, 목표한 재생가능한 물질의 목표한 퍼센트를 함유하는 최종 가솔린 블렌드를 생산하는데 사용되었다. 이 LP 모델에서, 정유소는 RVP 조절을 위한 n-부탄의 급원, 황을 저하시키는 나프타 수소처리기, C₅/C₆ 파라핀 이성체화 유닛, 경질 나프타 벤젠 포화 유닛, 유체 촉매성 분해기(FCC), FCC 나프타 후-수소처리기 유닛, 황산 알킬화 유닛 및 나프타 개질기를 갖고 있는 것으로 가정한다. 이 유닛들의 작동은 처리량(throughput) 및 물질수지(mass balance)에 의해 제약된다. EPA의 현행 목표는 재생가능물질이 풀(pool)에 적어도 10부피%를 기여해야 한다는 것이다. 또한 에탄올의 경우, 몇몇 주에서는 최소 규제 수준이 5.9부피%이다. 이것은 블렌딩 계산 시 추가 제약을 나타낸다.

[0137] [000129] LP 모델은 규제, 기술적 및 상업적 요건들을 충족시키는 특성을 가진 최종 가솔린의 다양한 양을 제조하도록 운영했다. 구체적인 사양 제한은 다음을 포함한다:

[0138] · 벤젠 함량 0.62부피% 미만(미국 풀 평균 요건)

[0139] · 황 함량 10ppm 미만(미국 2017 요건)

[0140] · RVP 7.8 미만(하계 시즌 요건)

[0141] · 총 방향족물질 25부피% 미만(CARB 가솔린 요건)

[0142] · 87 (R+M)/2 옥탄(보통 등급의 가솔린)

[0143] [000130] 표 5는 최종 가솔린을 제조하기 위해 선형 프로그래밍 모델에 사용된 재생 가능한 연료 성분의 특성을 나타낸다. 표 6은 다양한 BOB/에탄올/아넬로메이트 혼합물에 대해 선형 프로그래밍 모델로 계산한 여러 블렌드 조성 및 블렌드 특성을 나타낸다. 에탄올만 배합된 블렌딩에서는 1psi 적용제외 허용(waiver allowance)이 사용되지 않았다.

표 5

[0144] (아넬로메이트 산물, 에탄올 및 가솔린 사양들에 대한 가솔린 블렌딩 특성)

	정제소 가솔린 BOB	아넬로메이트 전범위 C5-C9	아넬로메이트 수소처리된 C6	아넬로메이트 C7-C9 중질 나프타	스플래시 블렌딩 된 에탄올
재생가능한 함량, vol%	0%	100%	100%	100%	100%
벤젠, vol%	0.41%	34.86%	0.00%	1.92%	0.00%
황, ppm	7.0	0.5	0.0	0.5	20
RVP, psi	6.0	0.8	1.5	0.4	33.9
RVP 지수	9.4	0.8	1.7	0.3	81.7
총 올레핀, vol%	13.4%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
총 방향족물질, vol%	24.3%	98.6%	0.0%	99.5%	0.0%
옥탄 (R+M)/2	85.4	107.4	79.7	109.6	113

표 6

[0145]

(가솔린과 아넬로메이트 및 에탄올의 연료 블렌드 조성 및 특성)

블렌딩된 연료	목표 사양	10% 에탄올	87 옥탄 가솔린과 아넬로메이트 및 에탄올	90 옥탄 가솔린과 아넬로메이트 및 에탄올	100% 재생가능한 가솔린과 85% 에탄올 및 15% 아넬로메이트
블렌드스톡, 부피%					
정제소 가솔린, BOB	-	90%	90%	76.2%	0.0%
아넬로메이트 수소처리된 C6	-	-	1.3%	2.7%	4.6%
아넬로메이트 C7-C9 중질 나프타	-	-	2.8%	6.1%	10.4%
스플래시 블렌딩된 에탄올	-	10%	5.9%	15.0%	85.0%
블렌드 파라미터					
재생가능한 함량, vol%	10.0%	10.0%	10.0%	23.8%	100.0%
벤젠 최대, vol%	0.62%	0.37%	0.42%	0.43%	0.20%
황 최대, ppm	10	8.3	7.5	8.4	17.1
RVP 최대, psi	7.8	7.8	7.8	8.5	5.6
총 올레핀, vol%	-	12.1%	12.1%	10.2%	0.0%
총 방향족물질 최대, vol%	25%	21.8%	24.7%	23.0%	10.4%
옥탄 최소(R+M)/2	87	87.5	87.6	90.3	110.7
에너지 함량 대 가솔린, %	-	96.8%	98.1%	95.2%	72.8%

[0146]

[000131] 표 6의 결과는 유체층 반응기에서 바이오매스를 열분해 및 촉매반응으로 반응시키고, 이 산물 혼합물을 물 또는 탄화수소 액체와의 혼합에 의해 급냉시키고, 물 급냉 혼합물로부터 증기를 분리시키고, 증기로부터 유기상을 응축 및 분리하고, 응축된 산물의 적어도 일부를 수소처리하는 단계들에 의해 제조된 가솔린 블렌드스톡이 가솔린과 블렌딩되어 규제 기준을 만족시키고 몇몇 경우에는 10% 에탄올을 함유한 가솔린 연료에 비해 높은 옥탄, 낮은 벤젠, 낮은 황, 낮은 RVP, 또는 낮은 RVP 지수, 또는 이러한 특징들의 몇 가지 조합을 나타내는 연료 혼합물을 제공하는데 유용할 수 있다는 것을 보여준다.

[0147]

[000132] 여기에 인용된 모든 특허, 특허출원, 시험 절차, 우선권 문헌, 기사, 공보, 매뉴얼 및 기타 문헌은 그 개시내용이 본 발명과 불일치하지 않는 한도 내에서 그리고 이러한 통합이 허용되는 모든 사법권의 한도 내에서 참고에 의해 본원에 전무 통합된다.

[0148]

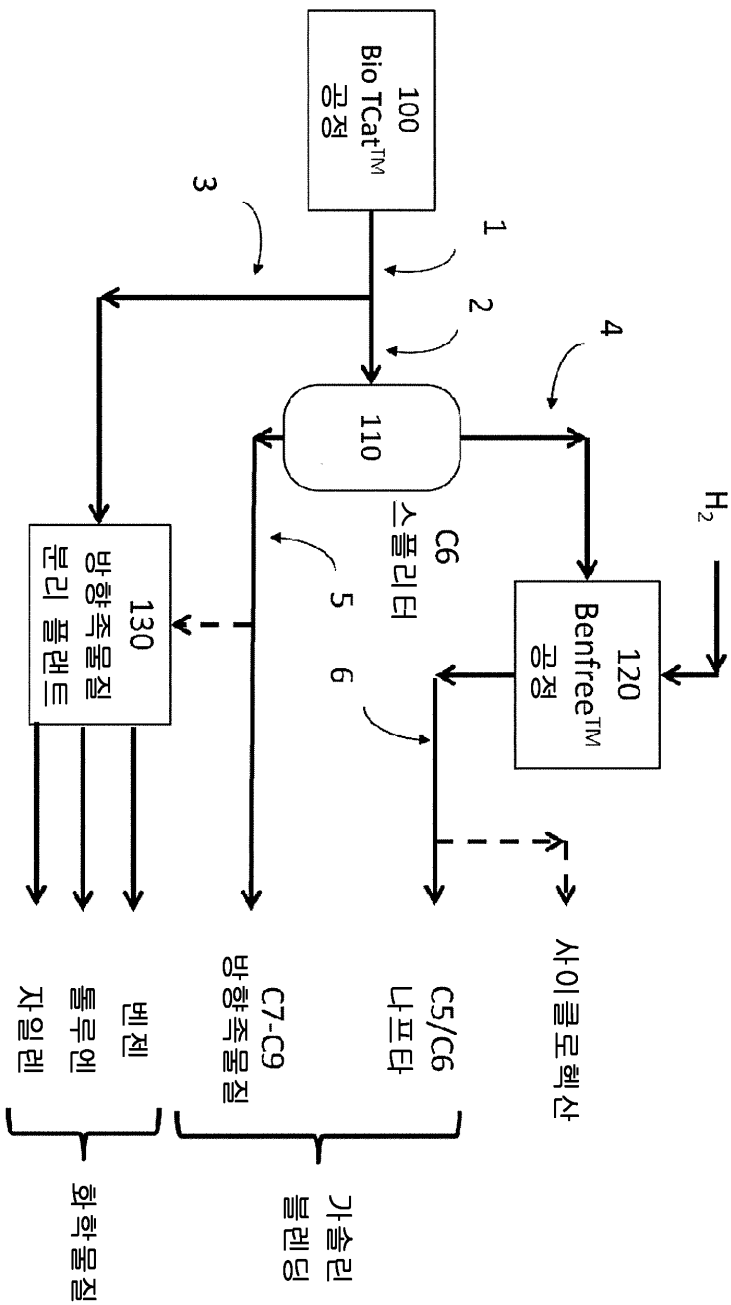
[000133] 여기에 수치적 하한 및 수치적 상한이 기재되면, 임의의 하한 내지 임의의 상한의 범위도 고려된다.

[0149]

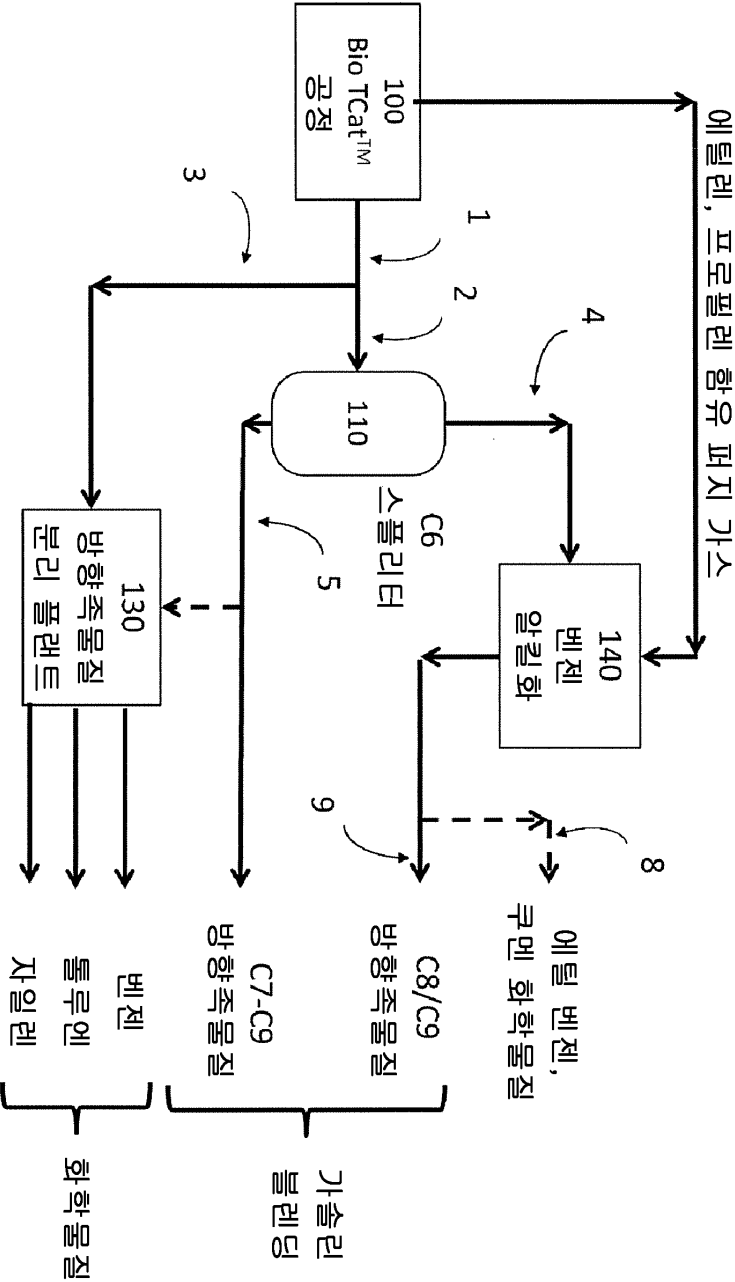
[000134] 본 발명의 예시적 실시 예들은 특별하게 설명되었지만, 다양한 다른 변형들이 본 발명의 취지와 범위 안에서 당업자에게 자명하며 쉽게 제조될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 청구항들의 범위가 여기에 제시된 실시예들과 상세한 설명에 제한되어야 하는 것으로 간주되기 보다는, 청구항들은 본 발명에 존재하는 특허 가능한 신규한 모든 특징들, 예컨대 본 발명이 속하는 기술분야의 숙련된 자에게 등가물로 취급될 수 있는 모든 특징들을 포괄하는 것으로 간주되어야 한다.

도면

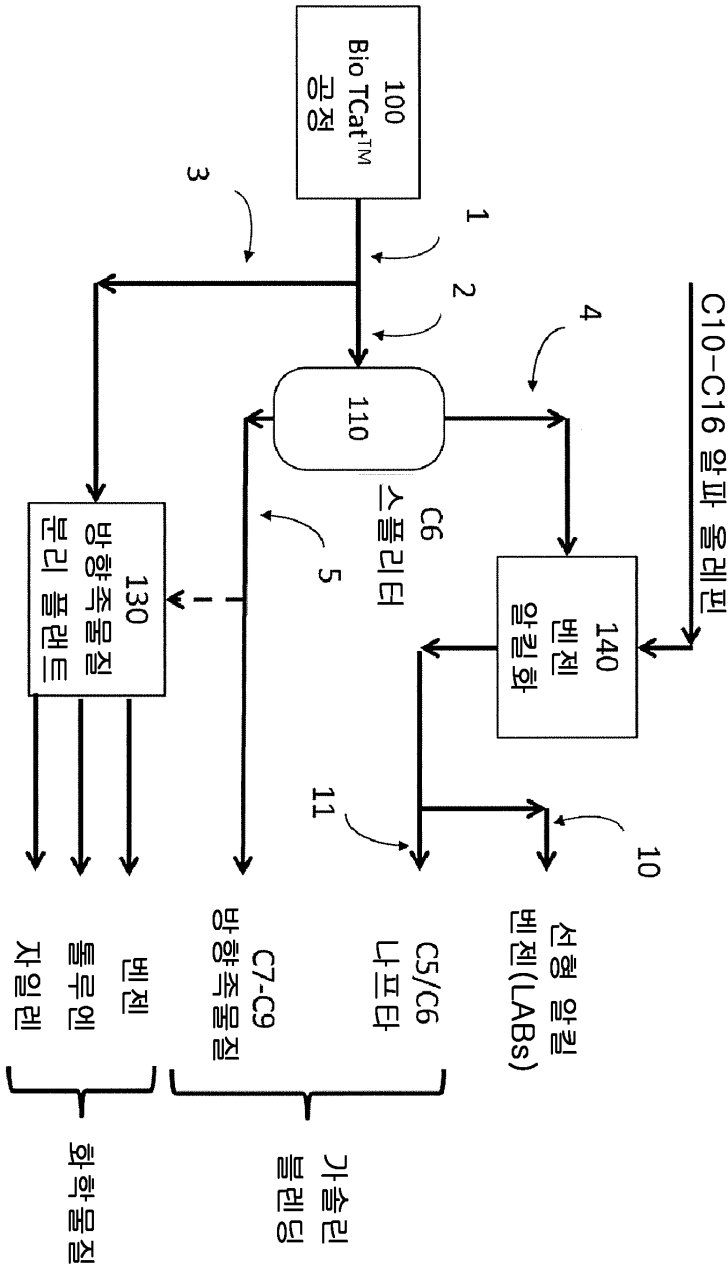
도면1



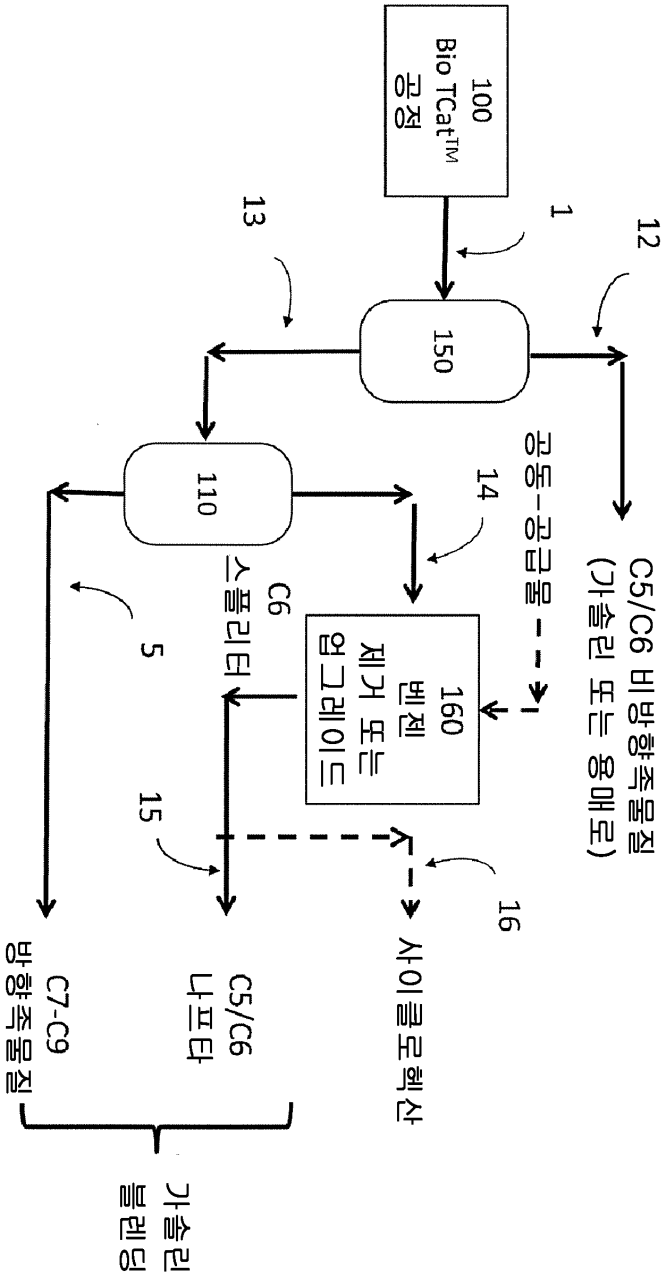
도면2



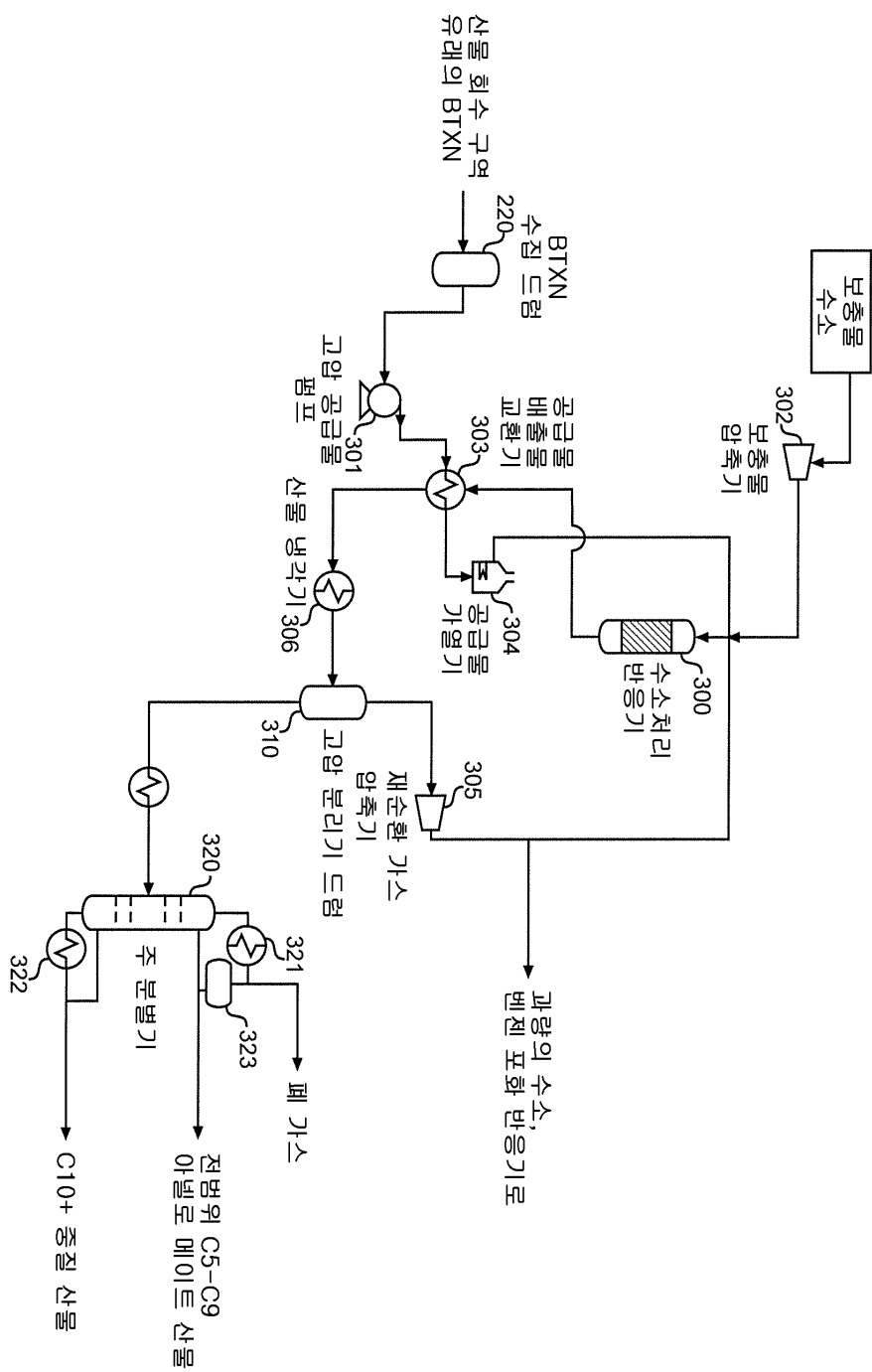
도면3



도면4



도면6



도면7

