



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0072865
(43) 공개일자 2022년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 69/00 (2006.01) C07C 1/22 (2006.01)
C07C 5/333 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)
C10G 57/02 (2006.01) C10G 65/02 (2006.01)
C11B 3/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 69/00 (2013.01)
C07C 1/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7014391
(22) 출원일자(국제) 2020년11월26일
심사청구일자 2022년04월28일
(85) 번역문제출일자 2022년04월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/083466
(87) 국제공개번호 WO 2021/110524
국제공개일자 2021년06월10일
(30) 우선권주장
20196063 2019년12월06일 핀란드(FI)

(71) 출원인
네스테 오와이제이
핀란드, 에스푸 에프아이-02150, 케일라란타 21
(72) 발명자
오자라, 안띠
핀란드, 06101 포르보, 씨/오 네스테 오와이제이
/아이피알, 사서함 310
밀리요야, 유카
핀란드, 06101 포르보, 씨/오 네스테 오와이제이
/아이피알, 사서함 310
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박경재

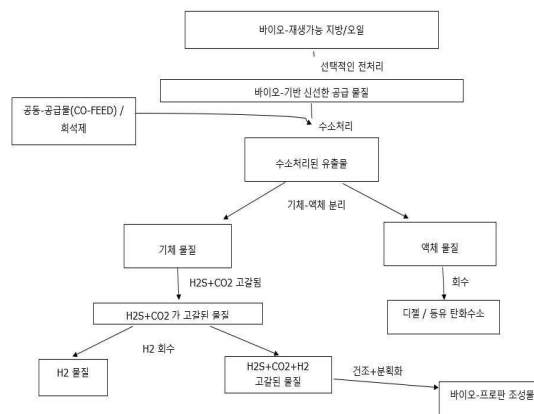
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 바이오 기반 물질의 업그레이드 방법 및 업그레이드된 물질

(57) 요약

바이오 기반 물질을 업그레이드하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 바이오 기반 신선한 공급 물질을 제공하기 위해 바이오-재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)을 전처리하는 단계와, 신선한 공급 물질을 수소처리하고, 이에 후속하여 바이오-프로판 조성물을 제공하기 위한 분리 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 5/3337 (2013.01)

C10G 3/46 (2013.01)

C10G 3/50 (2013.01)

C10G 57/02 (2013.01)

C10G 65/02 (2013.01)

C11B 3/00 (2013.01)

C10G 2300/1007 (2013.01)

C10G 2300/1011 (2013.01)

C10G 2300/202 (2013.01)

(72) 발명자

마코넨, 야나

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

반 데 벨데, 로지어

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

제이미슨, 존

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

명세서

청구범위

청구항 1

바이오-기반 물질의 업그레이드 방법으로서,

(A) 바이오-기반 신선한 공급 물질의 총 중량에 대하여, 2 중량% 내지 60 중량%의 글리세롤-등가 함량(glycerol-equivalent content)을 갖는 바이오-재생가능 오일 및/또는 지방의 바이오-기반 신선한 공급 물질을 제공하는 단계;

(B) 수소처리된 유출물(hydrotreated effluent)을 제공하기 위하여, 황화 금속 촉매 및 수소(H_2)의 존재 하의 수소탈산소화(HDO)를 포함하는 수소처리를, 바이오-기반 신선한 공급 물질 및 선택적인 희석제를 포함하는 수소처리 공급물에 적용하는 단계 - 상기 수소처리 공급물은, S 원소로서 계산되는 10 내지 10,000 중량-ppm의 황-함유 화합물을 포함함 - ;

(C) 상기 수소처리된 유출물을 기체-액체 분리(gas-liquid separation)하여, H_2 , 바이오-프로판, H_2O , H_2S , CO_2 및 CO를 포함하는 기체의 수소처리된 물질과, 파라핀계 탄화수소를 포함하는 액체의 수소처리된 물질을 제공하는 단계;

(D) 선택적인 제2 수소처리 후에 상기 액체의 수소처리된 물질을 분획화하고, 적어도 디젤 및/또는 등유 범위의 파라핀계 탄화수소 물질을 회수(recover)하는 단계;

(E) H_2S 및 CO_2 가 고갈된 기체 스트림을 수득하기 위해, H_2S 및 CO_2 를 제거하기 위한 정제 단계를 상기 기체의 수소처리된 물질에 적용하는 단계;

(F) H_2S 및 CO_2 가 고갈된 기체 스트림에 H_2 회수 및 건조를 적용하여, 건조된 H_2S , CO_2 및 H_2 가 고갈된 기체 스트림을 수득하는 단계;

(G) 상기 건조된 H_2S , CO_2 및 H_2 가 고갈된 기체 스트림을 분획화하여, 바이오-프로판 가스 조성물을 회수하고, 선택적으로 상기 바이오-프로판 가스 조성물을 압축하여 액화 바이오-프로판 조성물을 수득하는 단계를 포함하는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 바이오-기반 신선한 공급 물질은: 3 중량% 이상, 바람직하게는 4 중량% 이상, 보다 바람직하게는 5 중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 6 중량% 이상, 가장 바람직하게는 7 중량% 이상, 또는 8 중량% 이상의 글리세롤 등가 함량을 갖거나; 및/또는

상기 바이오-기반 신선한 공급 물질은: 55 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하, 또는 45 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하, 또는 35 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하의 글리세롤 등가 함량을 갖거나; 및/또는

상기 바이오-기반 신선한 공급 물질은: 4 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 6 중량% 내지 40 중량%, 또는 7 중량% 내지 30 중량%의 글리세롤 등가 함량을 갖는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수소처리 공급물은: 원소 S로서 계산되는, 10 - 1,000 중량-ppm, 바람직하게는 10 - 500 중량-ppm, 보다 바람직하게는 10 - 300 중량-ppm의 황-함유 화합물을 포함하는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (D)에서, 수소이성질체화를 포함하는 제2 수소처리 후에 상기 액체의 수소처리된 물질을 분획화시키고, 적어도 디젤 및/또는 등유 범위의 이소-파라핀계 탄화수소 물질을 회수하는 단계를 포함하는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (A)는, 바이오-기반 신선한 공급 물질을 생성하기 위해, 오일(들) 및/또는 지방(들) 내의 오염물을 감소시키도록 바이오-재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)을 전처리하는 단계(A')를 포함하는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

(E)의 정제 단계는, 상기 기체의 수소처리된 물질로부터 제거된 H_2S 를 회수하고, 회수된 H_2S 를 상기 수소처리 공급물로 재순환시키는 단계(E')를 더 포함하는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바이오-프로판 가스 조성물 및/또는 상기 액화 바이오-프로판 조성물은: 90 중량% 이상, 91 중량% 이상, 92 중량% 이상, 93 중량% 이상, 94 중량% 이상, 95 중량% 이상, 96 중량% 이상, 또는 97 중량% 이상의 프로판 함량을 갖는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바이오-프로판 가스 조성물 및/또는 액화 바이오-프로판 조성물의 적어도 일부를, 촉매적 탈수소화(catalytic dehydrogenation)를 포함하는 전환(conversion)에 적용하여, 탈수소화 유출물을 수득하고, 이후 상기 탈수소화 유출물에서 적어도 바이오-프로필렌을 회수하여, 선택적인 정제 후에 바이오-프로필렌 조성물을 수득하는 단계를 더 포함하는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 바이오-프로필렌 조성물의 적어도 바이오-프로필렌 및/또는 상기 바이오-프로필렌 조성물의 적어도 바이오-프로필렌 유도체를, 선택적으로 다른 (공)단량체(들)과 함께, (공)중합하여, 바이오-중합체(bio-polymer)를 생성하는 단계를 더 포함하는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 10

40°C에서 1200 내지 1500 kPa의 증기압과, 15°C에서 495 내지 520 kg/m^3 의 밀도를 갖는 액화 바이오-프로판 조성물로서,

94 중량% 이상의 바이오-프로판;

최대 2000 중량-ppm(wt.-ppm)의 CO_2 ;

최대 1000 중량-ppm의 CO;

원소 S로 계산된, 최대 15 중량-ppm의 S-함유 화합물;

최대 1500 중량-ppm의 불포화 탄화수소;

최대 5.5 중량%의 3개 초과 탄소 원자를 갖는 탄화수소(C3+ 탄화수소) - 상기 3개 초과 탄소 원자를 갖는 탄화수소 중의 최대 1.4 중량%는, (액화 바이오-프로판 조성물에 대하여) 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소임 - 를 포함하고,

최대 1500 중량-ppm, 바람직하게는 최대 1000 중량-ppm, 더 바람직하게는 최대 800 중량-ppm, 심지어 더 바람직하게는 최대 500 중량-ppm의 프로필렌을 선택적으로 포함하는, 액화 바이오-프로판 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 액화 바이오-프로판 조성물은, 청구항 제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 따른 방법에 의해 생성되는, 액화 바이오-프로판 조성물.

청구항 12

바이오-기반 물질의 업그레이드 방법으로서,

(A) 바이오-기반 신선한 공급 물질의 총 중량에 대하여, 2 중량% 내지 60 중량%의 글리세롤 등가 함량을 갖는 바이오-재생가능 오일 및/또는 지방의 바이오-기반 신선한 공급 물질을 제공하는 단계;

(B) 수소처리된 유출물(hydrotreated effluent)을 제공하기 위하여, 황화 금속 촉매 및 수소(H₂)의 존재 하의 수소탈산소화(HDO)를 포함하는 수소처리를, 바이오-기반 신선한 공급 물질 및 선택적인 희석제를 포함하는 수소처리 공급물에 적용하는 단계 - 상기 수소처리 공급물은, S 원소로서 계산되는 10 내지 10,000 중량-ppm의 황-함유 화합물을 포함함 - ;

(C) 상기 수소처리된 유출물을 기체-액체 분리(gas-liquid separation)하여, H₂, 바이오-프로판, H₂O, H₂S, CO₂ 및 CO를 포함하는 기체의 수소처리된 물질과, 파라핀계 탄화수소를 포함하는 액체의 수소처리된 물질을 제공하는 단계;

(D) 선택적인 제2 수소처리 후에 상기 액체의 수소처리된 물질을 분획화하고, 적어도 디젤 및/또는 등유 범위의 파라핀계 탄화수소 물질을 회수(recover)하는 선택적인 단계;

(E) 상기 기체의 수소처리된 물질을, H₂S 및 CO₂를 제거하기 위해 정제 단계에 적용하여, H₂S 및 CO₂가 고갈된 기체 스트림을 수득하는 단계;

(F) H₂S 및 CO₂가 고갈된 기체 스트림에 H₂ 회수 및 건조를 적용하여, 건조된 H₂S, CO₂ 및 H₂가 고갈된 기체 스트림을 수득하는 단계;

(G) 건조된 H₂S, CO₂ 및 H₂가 고갈된 기체 스트림을 분획화하여, 바이오-프로판 가스 조성물을 회수하고, 선택적으로 상기 바이오-프로판 가스 조성물을 압축하여 액화 바이오-프로판 조성물을 수득하는 단계;

(H) 상기 바이오-프로판 가스 조성물 및/또는 상기 액화 바이오-프로판 조성물의 적어도 일부를, 촉매적 탈수소화를 포함하는 전환에 적용하여, 바이오-프로필렌을 포함하는 탈수소화 유출물을 수득하는 단계; 및

(I) 상기 탈수소화 유출물로부터 바이오-프로필렌 조성물을 회수하고, 선택적으로 바이오-프로필렌 조성물을 정제하는 단계

를 포함하는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

적어도 하나의 바이오-프로필렌 유도체를 수득하기 위해 상기 바이오-프로필렌 조성물의 적어도 일부를 유도체화(derivatisation)하는 단계를 더 포함하고,

바람직하게는, 상기 적어도 하나의 바이오-프로필렌 유도체는, 바이오-(메트)아크릴산(bio-(meth)acrylic acid), 바이오-아크릴로니트릴(bio-acrylonitrile), 바이오-아크롤레인(bio-acrolein) 및 바이오-프로필렌 산

화물(bio-propylene oxide)로 구성된 그룹에서 선택되는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 회수된 바이오-프로필렌 조성물 및/또는 이의 유도체(들)의 적어도 일부를 포함하고, 선택적으로 공단량체(들) 및/또는 첨가제(들)을 포함하는 혼합물을 (공)중합하여, 바이오-중합체(bio-polymer)를 생성하는 단계를 더 포함하는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.

청구항 15

청구항 제14항에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 바이오중합체 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바이오 기반 물질을 가지 있는 바이오 기반 생성물로 업그레이드하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 오일(들) 및/또는 지방(들)로부터 바이오-프로판올을 생산하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 바이오 기반 물질을 업그레이드함으로써 얻을 수 있는 업그레이드된 물질에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 자연 발생(재생가능, 바이오 기반) 오일(들) 및/또는 지방(들)을 수소화하고, 수소처리된 물질을 정제하고, 바이오 프로판올 조성물을 분리하는 방법에 관한 것이다. 이후, 바이오-프로판올 조성물은 바이오단량체 또는 바이오중합체로 추가 처리(업그레이드)될 수 있다.

배경 기술

- [0002] 최근 몇 년 동안 화학 공정의 지속가능성은 점진적으로 문제가 되어왔다. 전 세계적으로 기존(화석) 물질을 재생가능한(바이오 기반) 물질로 대체하려는 노력이 이루어지고 있다.
- [0003] 프로판올은, 전통적으로 원유에서 증류에 의해 또는 원유를 처리하는 부가가치 사슬 과정에서 (예컨대, 분해 반응의 부산물로서) 생산된 화학 물질 중 하나이다. 화석 공급원에서 프로판올을 생산하는 기술은 잘 확립되어 있다. 또한, 이러한 공정은, 일반적으로 원유의 탄소수 분포와 상당히 상이한 탄소수 분포를 갖는 상당한 양의 합산소제(산소-함유 유기 화합물)를 함유하기 때문에, 재생가능한 물질로 쉽게 이전될 수 없다. 예컨대, 디젤 또는 가솔린 범위와 같은, 바이오 기반 연료 성분을 생산하는데 있어서 약간의 성공이 이루어졌다.
- [0004] 바이오 재생가능한 오일(들)과 지방(들)은 글리세리드를 포함하고, 모든 글리세리드 분자(예컨대, 모노-, 디-, 트리글리세리드)는 글리세롤 백본(glycerol backbone)을 포함한다. 수소화 시에 이 글리세롤 백본은 일반적으로 바이오 프로판올로 전환된다. 이 바이오 프로판올은 현재 연료로 판매되고 있다.
- [0005] 반면에 프로필렌은, 각각 약 2700kt, 9000kt 및 60000kt으로 연간 소비되는, 아크릴산, 프로필렌 옥사이드 및 폴리프로필렌과 같은 여러 고용량 화학 물질의 기본 재료다. 아크릴산은 주로 초흡수제, 코팅제 및 페인트 생산에 사용된다. 프로필렌 옥사이드(propylene oxide)는 가령, 부탄디올, 폴리에테르 폴리올 및 프로필렌 글리콜과 같은 여러 대용량 화학 물질의 전구체이다. 폴리프로필렌(PP)은 두 번째로 가장 일반적인 열가소성 중합체이며, 가령 패키지, 운송, 건설, 소비재, 전자 제품 등과 같은 많은 응용분야에서 발견된다.
- [0006] 현재 프로필렌 생산의 대부분은 화석 물질을 기반으로 하며, 대규모 분해 시설을 포함한다.
- [0007] 바이오 기반 폴리프로필렌, 프로필렌 옥사이드 또는 아크릴산을 생산하는 현재 이용 가능한 방법은, 산업적 규모의 생산에 대한 가치가 제한적이다.
- [0008] WO 2014/079785 A1은, 프로판 및 프로필렌을 포함하는 혼합물을 생성하기 위한 예컨대, 오일/지방("바이오-나프타")의 열적 분해/증기 분해(thermal cracking/steam cracking), 아크릴산 및 프로피온산을 형성하기 위한 혼합물의 기상 산화, 및 후속적 중합을 포함하는 흡수성 중합체 입자를 생성하는 방법을 개시하고 있다.
- [0009] WO 2017/045791 A1은 재생가능한 프로판의 분리 및 정제 방법을 개시하고 있다.
- [0010] EP 2 290 034 A1은 주로 프로필렌 및 에틸렌을 생산하기 위해, 유리 지방산(FFA) 및/또는 지방/오일을 증기 분해하는 방법을 개시하고 있다.

[0011] US 2011/0230632 A1은 바이오매스로부터 유래된 탄화수소의 증기 분해 및 증기 분해에 의해 수득된 올레핀의 후속 중합(polymerization)을 포함하는, 바이오매스를 중합체로 전환시키는 방법을 개시하고 있다.

발명의 내용

[0012] 글리세롤 등가 부분(glycerol-equivalent moieties)을 포함하는 바이오-재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)의 바이오 기반의 신선한 공급 물질을 황화 금속 촉매 상에서 수소처리에 적용하여, 파라핀계 액체 탄화수소를 제조하는 것은, 다량의 기체 반응 생성물을 제조하는 것을 포함한다.

[0013] 이러한 기체 반응 생성물의 예는, 바이오 기반의 신선한 공급 물질에 존재하는 유기 함산소제(organic oxygenates)로부터, 수소탈산소화 처리(HDO)에 의해 절단된 H_2O ; 바이오 기반의 신선한 공급 물질에 함유된 지방산과 같은, $C3+$ 유기 함산소제(3개 이상의 탄소 원자를 갖는 함산소제)의 탈카르보닐화 및 탈카르복실화(이하에서는 때때로 단순히 탈탄수화물 반응으로 지칭됨)에 의해 절단된 CO 및 CO_2 ; 주로 글리세롤 등가 부분에서 유래하는 프로판; 가령 지방산 또는 이로부터 얻거나 신선한 사료를 회석하는데 사용되는 탄화수소와 같은 유기 함산소제의 분해 생성물; 일부 바이오 기반 신선한 공급 물질에 존재하는 유기 황 함유 화합물 및/또는 황화 형태의 수소탈산소화 처리(HDO) 촉매를 유지하기 위해 첨가된 화합물로부터 수소탈황화에 의해 절단된 H_2S ; 및 바이오 기반의 신선한 공급 물질에 전형적으로 존재하는 유기 질소 함유 화합물로부터 수소탈질소화에 의해 절단된 NH_3 를 포함한다. 추가적으로, 기체의 수소처리된 물질은, 상당한 양의 미사용(미반응) 수소(H_2)를 포함할 수 있다.

[0014] 일반적으로 가령, 디젤 연료 및 항공 등급 등유에 대한 엄격한 사양을 충족하는, 고품질 파라핀계 탄화수소 생성물을 달성하기 위해, 바이오 기반의 신선한 공급 물질의 완전한 탈산소화가 요구된다. 이것은 많은 양의 (값비싼) H_2 를 필요로 할 수 있어서, 공정 경제성에 대한 우려를 발생시킨다. 따라서, 기존에는 바이오 기반의 신선한 공급 물질을 가공할 때, 탈탄수화물 반응의 발생이 오히려 유리하다고 여겨졌다. 예를 들어 US 20070010682 A는, HDO보다 탈탄수화물 반응을 선호하는 조건들을 사용하여 탈산소화를 실행하여, H_2 의 소비를 감소시키는 것을 제안한다.

[0015] 그러나 탈탄수화물 반응(decarb-reaction)은 1개의 탄소 원자만큼 사슬 길이가 감소된 탄화수소를 얻는 단점이 있어서, 디젤 및/또는 등유 범위의 탄화수소의 수율을 감소시킬 수 있다. 일부 저자는, 증기 개질에 의해 수소처리 반응기로부터의 가스상 유출물에 함유된 경질의 탄화수소를 H_2 및 탄소 산화물로 전환하고, 상기 H_2 를 HDO 단계로 재순환하여(예컨대, US 20090250376 A1), 전체 수소 소비를 감소시키는 것을 제안하였다. 그러나, 이것은 다시 귀중한 탄소-탄소 결합을 분해하는 것을 포함하고, HDO 반응기에 공급하기 전에 H_2 를 힘들게 정제할 것을 추가적으로 요구한다.

[0016] 또한, 탈산소화 과정에서 HDO보다 탈탄수화물 반응이 선호되는 경우, 기체 수소처리 물질에 다량의 탄소산화물이 생성되어 분리 및 폐기가 필요하다. 기체의 수소처리된 물질의 바이오 프로판 함량에 비해 기체 불순물 수준이 높을수록 충분한 순도를 달성하기 위해 더 힘든 정제 공정이 필요하므로, 바이오 프로판 조성물이 예를 들어 바이오 프로필렌으로의 촉매 탈수소화와 같은 촉매 공정을 위한 공급물로서 고부가가치의 응용분야에 사용될 수 있다. 또한, 높은 불순물 수준을 포함하는 바이오 프로판 가스 조성을 압축하는 것은 더 어려울 수 있으며, 예를 들어 더 높은 에너지 소비를 수반할 수 있다.

[0017] 황화 금속 촉매 및 탈탄수화물 선호 조건을 사용한 바이오 기반 물질의 수소탈산소화 처리(HDO)와 관련된 또 다른 문제는, 카르보닐 황화물(carbonyl sulphide; COS) 형성 위험이 증가한다는 것이다. 프로판과 COS는 비등 온도가 비슷하기 때문에, 분리 후에도(예컨대, 증류 후에도), 석유화학적 COS의 약 90%가 일반적으로 프로판 분획에서 발견된다.

[0018] 바이오 기반 시료에는 처음에는 COS가 포함되어 있지 않지만, 하기의 평형 방정식에 따라 CO_2 가 H_2S 와 반응 하여 COS 및 H_2O 를 생성할 때 COS가 생성된다.

[0019] $(1) CO_2 + H_2S \leftrightarrow COS + H_2O.$

[0020] 프로판 조성물에 포함된 COS는 가수분해를 거쳐 CO_2 및 H_2S 를 생성할 수 있다. COS 및 H_2S 는 모두 프로판의 촉매 전환과 같은 고부가가치 응용분야에서 골치 아픈 오염 물질일 수 있다. 황화 금속 촉매 및 탈탄수화물 선호 조

건을 사용하여 바이오 기반 물질의 H₂O에 의해 수득된 기체성의 수소처리된 물질은, 일반적으로 많은 양의 H₂S 및 CO₂를 포함하므로, 평형 방정식 (1)을 COS 쪽으로 유도한다. 기체에 존재하는 H₂O는, 평형을 좌측 상에 유지하는데 도움이 될 수 있다. 그러나, 또한 H₂O는 바이오 프로판 조성물에서 바람직하지 않은 오염 물질이다.

- [0021] 본 발명은 바이오 기반 물질을 가치 있는 바이오 기반 생성물로 업그레이드하기 위한 개선된 방법에 관한 것이다. 이 방법은, 바이오 기반의 신선한 공급 물질에서 가치 있는 탄소-탄소 결합의 절단을 감소시켜서, 엄격한 생성물 사양을 충족하는 고품질의 액체 및 기체 탄화수소 생성물의 수율을 높이는 것을 포함한다. 이것은 첨부된 청구항에 따른 방법에 의해 달성된다.
- [0022] 구체적으로, 본 발명의 목적은 바이오-재생가능 지방(들) 및/또는 오일(들)을 업그레이드하기 위한 개선된 방법을 제공하는 것이다. 업그레이드된 물질을 제공하는 것이 또 다른 목적이다. 바이오 프로판의 개선된 제조 방법과, 이 바이오 프로판을 단량체 물질 또는 중합체 물질의 제조 공정에 사용하는 방법을 제공하고, 단량체 물질 및/또는 중합체 물질을 제공하는 것이 추가적인 목적이다.
- [0023] 본 발명은 다음 항목들 중 하나 이상에 관한 것이다:
- [0024] 1. 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법으로서,
- [0025] (A) 바이오-기반 신선한 공급 물질의 총 중량에 대하여, 2 중량% 내지 60 중량%의 글리세롤-등가 함량을 갖는 바이오 재생가능 오일 및/또는 지방의 바이오-기반 신선한 공급 물질을 제공하는 단계;
- [0026] (B) 수소처리된 유출물(hydrotreated effluent)을 제공하기 위하여, 황화 금속 촉매 및 수소(H₂)의 존재 하의 H₂O를 포함하는 수소처리를, 바이오-기반 신선한 공급 물질 및 선택적인 회석제를 포함하는 수소처리 공급물에 적용하는 단계 - 상기 수소처리 공급물은, S 원소로서 계산되는 10 내지 10,000 중량-ppm의 황-함유 화합물을 포함함 - ;
- [0027] (C) 수소처리된 유출물을 기체-액체 분리하여, H₂, 바이오-프로판, H₂O, H₂S, CO₂ 및 CO를 포함하는 기체의 수소처리된 물질, 및 파라핀계 탄화수소를 포함하는 액체의 수소처리된 물질을 제공하는 단계;
- [0028] (D) 선택적인 제2 수소처리 후에 액체의 수소처리된 물질을 분획화하고, 적어도 디젤 및/또는 등유 범위의 파라핀계 탄화수소 물질을 회수(recover)하는 단계;
- [0029] (E) H₂S 및 CO₂가 고갈된 기체 스트림을 수득하기 위해, H₂S 및 CO₂를 제거하기 위한 정제 단계를 상기 기체의 수소처리된 물질에 적용하는 단계;
- [0030] (F) H₂S 및 CO₂가 고갈된 기체 스트림에 H₂ 회수 및 건조를 적용하여, 건조된 H₂S, CO₂ 및 H₂가 고갈된 기체 스트림을 수득하는 단계;
- [0031] (G) 건조된 H₂S, CO₂ 및 H₂가 고갈된 기체 스트림을 분획화하여 바이오 프로판 가스 조성물을 회수하고, 선택적으로 바이오 프로판 가스 조성물을 압축하여 액화 바이오 프로판 조성물을 수득하는 단계를 포함하는, 바이오-기반 물질의 업그레이드 방법.
- [0032] 원소 S로서 계산되는 수소처리 공급물 및/또는 바이오-기반 신선한 공급물의 황의 함량은 EN ISO 20846에 따라 결정될 수 있다.
- [0033] 2. 항목 1에 따른 방법으로서,
- [0034] 바이오 기반의 신선한 공급 물질은: 3 중량% 이상, 바람직하게는 4 중량% 이상, 보다 바람직하게는 5 중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 6 중량% 이상, 가장 바람직하게는 적어도 7 중량%, 또는 적어도 8 중량%의 글리세롤 등가 함량을 갖는, 방법.
- [0035] 3. 항목 1 또는 2에 따른 방법으로서,
- [0036] 바이오 기반의 신선한 공급 물질은: 55 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하, 또는 45 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하, 또는 35 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하의 글리세롤 등가 함량을 갖거나; 및/또는
- [0037] 바이오 기반 신선한 공급 물질은: 4 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 6 중량% 내지 40 중량%, 또는 7 중량%

내지 30 중량%의 글리세롤 증가 함량을 갖는, 방법.

- [0038] 4. 선행 항목 중 어느 하나에 있어서, 수소처리 공급물은: 원소 S로서 계산되는, 10 - 1,000 중량-ppm, 바람직하게는 10 - 500 중량-ppm, 보다 바람직하게는 10 - 300 중량-ppm, 훨씬 더 바람직하게는 10 - 200 중량-ppm, 가장 바람직하게는 20 - 100 중량-ppm의 황-함유 화합물을 포함하는, 방법.
- [0039] 5. 선행 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, 단계 (D)에서, 수소이성질체화를 포함하는 제2 수소처리 후에 액체의 수소처리된 물질을 분획화에 적용하고, 적어도 디젤 및/또는 등유 범위의 이소-파라핀계 탄화수소 물질, 특히 자동차 디젤 연료에 대한 EN 590 요구사항을 충족하는 디젤 범위 이소파라핀계 탄화수소 물질 및/또는 항공 터빈 연료에 대한 요구사항 충족하는 ASTM D7566-16b, Annex A2를 충족하는 등유 범위 이소파라핀계 탄화수소 물질을 회수하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0040] 6. 단계 (D)에서, 액체의 수소처리된 물질을 분획화하고, 적어도 디젤 및/또는 등유 범위의 이소파라핀계 탄화수소 물질, 특히 자동차 디젤 연료에 대한 EN 590 요구 사항을 충족하는 디젤 범위의 이소파라핀계 탄화수소 재료 및/또는 항공 터빈 연료에 대한 요구사항 충족하는 ASTM D7566-16b, Annex A2를 충족하는 등유 범위 이소파라핀계 탄화수소 물질을 회수하는 단계를 포함하고, 단계 (B)에서 수소처리는 수소이성질체화를 더 포함하는, 방법.
- [0041] 7. 선행 항목 중 어느 하나에 있어서, 정제 단계 (E)가, 기체의 수소처리된 물질로부터 제거된 H₂S를 회수하고, 회수된 H₂S를 수소처리로 재순환시키는 단계 (E')를 더 포함하는, 방법.
- [0042] 이러한 실시예에서 이러한 재순환된 H₂S는, 수소처리된 공급물(10 - 10 000 중량-ppm, 원소 S로 계산됨)에서 특정 범위의 황 함유 화합물의 일부인 것으로 계산되며, 예를 들어 수소와 함께 공급되거나, 및/또는 수소처리 단계 (B)와는 분리하여 공급될 수 있다.
- [0043] 8. 선행 항목들 중 어느 하나에 있어서, 바이오-프로판 가스 조성물은: 적어도 90 중량%, 적어도 91 중량%, 적어도 92 중량%, 적어도 93 중량%, 적어도 94 중량%, 적어도 95 중량%, 적어도 96 중량%, 또는 적어도 97 중량%의 프로판 함량을 갖는, 방법.
- [0044] 9. 선행 항목들 중 어느 하나에 있어서, 상기 액화된 바이오-프로판 조성물은: 적어도 90 중량%, 적어도 91 중량%, 적어도 92 중량%의 프로판 함량을 갖는 것인 방법. 적어도 93 중량%, 적어도 94 중량%, 적어도 95 중량%, 적어도 96 중량%, 또는 적어도 97 중량%의 프로판 함량을 갖는, 방법.
- [0045] 10. 선행 항목 중 어느 하나에 있어서, 바이오-프로판 가스 조성물 및/또는 액화 바이오-프로판 조성물의 적어도 일부를, 촉매적 탈수소화를 포함하는 전환에 적용하여, 탈수소화 유출물을 수득하는 단계를 추가로 포함하고, 이에 후속하여 탈수소화 유출물에서 적어도 바이오-프로필렌을 회수하여, 선택적인 정제 후에, 바이오-프로필렌 조성물을 수득하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0046] 11. 항목 10에 있어서, 바이오 프로판 가스 조성물 및/또는 액화 바이오 프로판 조성물의 적어도 일부에는, 화석 프로판 조성물(기체 또는 액체)과 함께, 촉매적 탈수소화를 포함하는 전환이 적용되어서, 전체 프로판 조성물(액체 및/또는 기체)이 재생가능 함량을 0.1% 이상, 바람직하게는 0.5% 이상, 1% 이상, 2% 이상, 5% 이상, 10% 이상, 20% 이상, 40% 이상, 50% 이상, 75% 이상, 90% 이상, 특히 바람직하게 약 100%를 갖는, 방법.
- [0047] 재생가능한 함량은, 아래에 설명된 대로 ¹⁴C 분석(¹⁴C 동위원소의 함량)으로 측정할 수 있다. 총 프로판 조성은, 변환되는 바이오 프로판 가스 조성, 액화 바이오 프로판 조성, 화석 프로판 가스 조성 및 액화 화석 프로판 조성의 총 물질을 지칭한다. 바람직하게는, 생성된 바이오-프로필렌 조성물은, 위에서 언급한 총 프로판 조성물과 동일한 재생가능 함량을 갖는다.
- [0048] 12. 항목 10 또는 11에 있어서, 바이오-프로필렌 조성물의 적어도 바이오-프로필렌 및/또는 바이오-프로필렌 조성물의 적어도 바이오-프로필렌 유도체를, 선택적으로 다른 (공)단량체(들)과 함께, (공)중합하여, 바이오-중합체를 생성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.
- [0049] (공)중합(copolymerizing)은 또한, 프로필렌 또는 화석 기원의 다른 (공)단량체의 사용을 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 바이오중합체는 수득된 중합체가 적어도 약간의 생체 탄소 함량을, ¹⁴C 분석(ASTM D6866)에 의해 측정 가능한 바와 같이, 바람직하게는 적어도 0.1%, 바람직하게는 적어도 0.5%, 적어도 1%, 적어도 2%, 적어도 5%, 적어도 10%, 적어도 20%, 적어도 40%, 보다 바람직하게는 적어도 50%를 갖는다.

- [0050] 13. 선행 항목들 중 어느 하나의 항목에 있어서, 단계 (A)는: 바이오 기반의 신선한 공급 물질을 생성하기 위해, 오일(들) 및/또는 지방(들) 내의 오염물을 감소시키기 위해, 바이오-재생가능한 오일(들) 및/또는 지방(들)을 전처리하는 단계(A')를 포함하는, 방법.
- [0051] 14. 항목 13에 있어서, 전처리하는 단계(A')는, 오일(들) 및/또는 지방(들)에서 S, N 및/또는 P를 함유하는 오염물질을 감소시켜서, 바이오 기반의 신선한 공급 물질을 생성하는 단계이거나, 및/또는 전처리 단계(A')는 바이오 기반의 신선한 공급 물질을 생산하기 위해 오일(들) 및/또는 지방(들)에서 금속 함유 오염물질을 감소시키는 단계인, 방법.
- [0052] 바람직하게는, 전처리 단계는: 알칼리 금속, 알칼리 토금속, Si, Al, Fe, Zn, Cu, Mn, Cd, Pb, As, Cr, Ni, V, Sn 중 하나 이상의 함량을 감소시킨다.
- [0053] 15. 항목 13 또는 14에 있어서, 전처리 단계(A')는: 세척, 탈검(degumming), 표백, 증류, 분획화, 렌더링, 열처리, 증발, 여과, 흡착, 수소탈산소화, 원심분리 또는 침전에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 방법.
- [0054] 상기 전처리 방법은, 가령 Si-함유 불순물과 같은, 준금속(metalloid) 오염물을 포함하는 금속 오염물(금속 및/또는 금속 화합물)뿐만 아니라, 잠재적인 촉매 중독성의(potentially catalyst-poisoning) S, N 및 P 오염물을 제거하기 위한 간단하고 효과적인 방법이다.
- [0055] 16. 항목 13 내지 항목 15 중 어느 하나에 있어서, 바이오 기반의 신선한 공급 물질의 전처리 단계는, 부분 수소화, 부분 탈산소화, 가수분해 및 에스테르교환 반응 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.
- [0056] 17. 선행 항목들 중 어느 하나에 있어서, 바이오 기반의 신선한 공급 물질이 글리세롤 및/또는 글리세롤의 지방산 에스테르를 포함하는, 방법.
- [0057] 18. 선행 항목들 중 어느 하나에 있어서, 바이오 기반의 신선한 공급 물질이 바이오 재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)의 가수분해 및/또는 에스테르 교환 반응(transesterification)에 의해 생성되는 글리세롤을 포함하는, 방법.
- [0058] 19. 선행 항목들 중 어느 하나에 있어서, 분획화 단계 (G)는, 극저온 분획화 및/또는 증압 증류를 포함하는, 방법.
- [0059] 20. 선행 항목들 중 어느 하나에 있어서, 바이오 기반의 신선한 공급 물질은: 최대 500ppm, 바람직하게는 최대 300ppm, 최대 200ppm, 최대 100ppm, 최대 60ppm, 최대 50ppm, 최대 40ppm, 최대 35ppm, 최대 30ppm, 최대 25ppm, 최대 20ppm, 최대 15ppm, 최대 10ppm, 또는 최대 5ppm의 총 황 함량을 갖는, 방법.
- [0060] 22. 선행 항목들 중 어느 하나에 있어서, 바이오 기반의 신선한 공급 물질은: 최대 300ppm, 바람직하게는 최대 200ppm, 최대 100ppm, 최대 80ppm, 최대 50ppm, 최대 40ppm, 최대 35ppm, 최대 30ppm, 최대 25ppm, 최대 20ppm, 최대 15ppm, 최대 10ppm, 또는 최대 5ppm의 총 인 함량을 갖는, 방법.
- [0061] 23. 선행 항목들 중 어느 하나에 있어서, 바이오 기반의 신선한 공급 물질은: 최대 400ppm, 바람직하게는 최대 300ppm, 최대 200ppm, 최대 100ppm, 최대 60ppm, 최대 40ppm, 최대 35ppm, 최대 30ppm, 최대 25ppm, 최대 20ppm, 최대 15ppm, 최대 10ppm, 또는 최대 5ppm의 총 질소 함량을 갖는, 방법.
- [0062] 위에서 언급한 오염 물질의 함량은 비교적 간단한 절차를 사용하여 상당히 적은 양으로 줄일 수 있다. 이를 통해 오염 물질이 적은 바이오 프로판 조성물을 생산할 수 있으므로, 특히 고부가가치 제품으로 업그레이드하는데 적합하다.
- [0063] 적용되는 경우 전처리가 대부분의 오염 물질을 제거하는데 적합하지만, 더 높은 순도를 달성하기 위해서는, 프로판 공급물에서 이러한 오염 물질을 추가로 제거하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0064] 24. 선행 항목들 중 어느 하나에 있어서, 수소처리 단계 (B)의 수소처리 공급물이 파라핀계 탄화수소를 포함하는 희석제를 포함하는, 방법.
- [0065] 아래에 자세히 설명된 바와 같이, 희석제는 수소처리 중, 특히 수소탈산소화 동안의 온도 제어에 특히 적합하다.
- [0066] 25. 항목 24에 있어서, 상기 희석제가 수소처리 단계로부터 재순환된 파라핀계 탄화수소, 바이오 합성 가스의 Fischer-Tropsch에 의해 수득된 재생가능 탄화수소, 및 화석 기반의 탄화수소 중 하나 이상을 포함하는, 방법.

- [0067] 26. 항목 24 또는 25에 있어서, 희석제가 수소처리 단계로부터 재순환된 파라핀계 탄화수소를 포함하는, 방법.
- [0068] 27. 항목 24, 25 또는 26에 있어서, 수소처리 공급물이: 2 중량% 이상, 바람직하게는 3 중량% 이상, 4 중량% 이상, 5 중량% 이상, 6 중량% 이상, 7 중량% 이상, 8 중량% 이상, 9 중량% 이상, 10 중량% 이상, 11 중량% 이상, 12 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 50 중량% 이상, 75 중량% 이상, 90 중량% 이상 또는 95 중량% 이상, 99 중량% 이상의 바이오 기반 신선한 공급 물질을 함유하는, 방법.
- [0069] 28. 항목 24 내지 27 중 어느 하나에 있어서, 수소처리 공급물은: 99 중량% 이하, 바람직하게는 90 중량% 이하, 75 중량% 또는 50중량% 이하, 40중량% 이하, 35중량% 이하, 30중량% 이하, 25중량% 이하, 20중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하의 바이오 기반의 신선한 공급 물질을 함유하는, 방법.
- [0070] 29. 항목 24 내지 28 중 어느 하나에 있어서, 희석제가 수소처리 단계로부터의 순환된 파라핀계 탄화수소를 포함하고, 수소처리 공급물이 수소처리 단계로부터의 재순환된 파라핀계 탄화수소를 10 중량% 이상, 바람직하게는 25 중량% 이상, 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 75 중량% 이상, 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 90 중량% 이상, 또는 92 중량% 이상 포함하는, 방법.
- [0071] 수소처리 단계로부터의 재순환된 생성물은, 바람직하게는 탄화수소이지만, 유사하게 부분적으로만 탈산소화된 물질일 수 있다.
- [0072] 30. 항목 24 내지 29 중 어느 하나에 있어서, 희석제가 수소처리 단계로부터의 재생 파라핀계 탄화수소를 포함하고, 수소처리 공급물이: 98 중량% 이하, 95 중량% 이하, 92 중량% 이하, 90중량% 이하, 85중량% 이하, 80중량% 이하, 70중량% 이하, 60중량% 이하, 40중량% 또는 25 중량% 이하의 수소처리 단계로부터의 재순환된 파라핀계 탄화수소를 포함하는, 방법.
- [0073] 31. 선행 항목 중 어느 하나에 있어서, 분획화 단계(G)가, 바람직하게는 증류 또는 증발 기술을 사용하여 중질 탄화수소 생성물(C3+ 탄화수소)로부터 적어도 바이오-프로판올을 분리하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0074] 32. 선행 항목 중 어느 하나에 있어서, H₂ 회수 단계(F)는 H₂S, CO₂ 및 H₂가 고갈된 기체 스트림을 얻기 위해 멤브레인 분리 기술을 사용하여, H₂S 및 CO₂가 고갈된 기체 스트림으로부터 적어도 수소를 분리하는 것을 포함하는, 방법.
- [0075] 33. 40℃에서 1200-1500 kPa의 증기압 및 15℃에서 495-520 kg/m³의 밀도를 갖고,
- [0076] 94 중량% 이상의 바이오-프로판;
- [0077] 최대 2000 중량-ppm의 CO₂;
- [0078] 최대 1000 중량-ppm의 CO;
- [0079] 원소 S로 계산된 최대 15 중량-ppm의 S-함유 화합물;
- [0080] 최대 1500 중량-ppm의 불포화 탄화수소;
- [0081] 최대 5.5 중량%의 3개 초과인 탄소 원자를 갖는 탄화수소(C3+ 탄화수소); 이 중에서 최대 1.4 중량%는 (액화 바이오-프로판 조성물에 대하여) 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소인, 액화 바이오-프로판 조성물.
- [0082] 상기 액화 바이오-프로판 조성물은, 완전히 재생가능한 바이오-프로판 조성물일 수 있거나, 재생가능 물질과 화석 물질의 블렌드인 바이오-프로판 조성물일 수 있다. 액화 바이오-프로판 조성물은: (하기 기재된 바와 같이) 바람직하게는 적어도 5 %, 보다 바람직하게는 적어도 10%, 적어도 50%, 적어도 75%, 적어도 90% 또는 약 100%의 생체 탄소 함량을 갖는다.
- [0083] 34. 항목 33에 따른 액화 바이오-프로판 조성물로서,
- [0084] 40℃에서 증기압이 1250-1450kPa, 바람직하게는 1300-1430kPa이고; 및/또는
- [0085] 15℃에서 밀도가 500-515 kg/m³, 더욱 바람직하게는 500-510 kg/m³이고; 및/또는
- [0086] 적어도 95 중량%의 바이오-프로판, 바람직하게는 적어도 96 중량%의 바이오-프로판을 포함하고; 및/또는
- [0087] 최대 1800 중량-ppm, 바람직하게는 최대 1500 중량-ppm, 보다 바람직하게는 최대 1000 중량-ppm, 훨씬 더 바람

직하게는 최대 500 중량-ppm의 CO₂(이산화탄소)를 포함하고; 및/또는

- [0088] 최대 500 중량-ppm, 바람직하게는 최대 100 중량-ppm, 보다 바람직하게는 최대 50 중량-ppm의 CO(일산화탄소)를 포함하는, 액화 바이오 프로판 조성물.
- [0089] CO₂의 함량은 ASTM D 2505에 따라 결정될 수 있다. CO의 함량은 ASTM D 2504에 따라 결정될 수 있다. 원소 S로 계산되는, 바이오-프로판 내 S-함유 화합물(가령, H₂S 또는 COS)의 함량은, ASTM D 6667에 따라 결정될 수 있다. 40° C에서의 증기압은 EN ISO 8973에 따라 결정될 수 있다. 15° C에서의 밀도는 EN ISO 8973에 따라 결정될 수 있다.
- [0090] 35. 항목 33 내지 34 중 어느 하나에 있어서, 최대 100 중량-ppm, 바람직하게는 최대 70 중량-ppm, 더 바람직하게는 최대 50 중량-ppm의 H₂O를 포함하는, 액화 바이오-프로판 조성물.
- [0091] 물의 함량은 ASTM D 5454에 따라 결정될 수 있다.
- [0092] 36. 항목 33 내지 35 중 어느 하나에 있어서, 최대 5 mg/m³, 바람직하게는 최대 2 mg/m³의 암모니아를 포함하는, 액화 바이오-프로판 조성물.
- [0093] 암모니아의 함량은 다음 원리에 따라 Drager 튜브로 측정할 수 있다. drager 검출기 펌프의 펌핑 용량은 100 cm³이다. 분석 중인 물질은, drager 펌프를 통해 추출되고, 샘플 튜브 내부의 화학 물질과 반응하여, 유색 화합물을 형성한다. 분석된 샘플의 등가 농도는, 착색된 영역이 끝나는 눈금에서 판독된다. 장비 및 장치: 샘플 실린더; Drager 가스 감지기 펌프; Drager 튜브 암모니아 2/a(2-30ppm); Drager 튜브 암모니아 5/a(5-70 / 50-600ppm); 샘플 백 Tedlar® 2리터(가스용); 금속 피팅(metal fitting)이 있는 샘플 가방 Tedlar® 5리터(LPG용).
- [0094] 37. 항목 33 내지 36 중 어느 하나에 있어서, 최대 2000 중량-ppm의 메탄, 바람직하게는 최대 1500 중량-ppm의 메탄, 보다 바람직하게는 최대 1000 중량-ppm의 메탄을 포함하는, 액화 바이오-프로판 조성물.
- [0095] 38. 항목 33 내지 37 중 어느 한 항목에 있어서, 최대 2.0 중량%의 에탄(ethane), 바람직하게는 최대 1.5 중량%의 에탄을 포함하는, 액화 바이오-프로판 조성물.
- [0096] 39. 항목 33 내지 38 중 어느 한 항목에 있어서, 원소 S로 계산하여 최대 10 중량-ppm, 바람직하게는 최대 5 중량-ppm의 S-함유 화합물을 포함하는, 액화 바이오-프로판 조성물.
- [0097] 41. 항목 33 내지 40 중 어느 하나에 있어서, 최대 1000 중량-ppm의 불포화 탄화수소, 바람직하게는 최대 500 중량-ppm, 더 바람직하게는 최대 250 중량-ppm의 불포화 탄화수소를 포함하는, 액화 바이오-프로판 조성물.
- [0098] 42. 항목 33 내지 항목 41 중 어느 하나에 있어서, 최대 4.5 중량%의 C3+ 탄화수소를 포함하는, 액화 바이오-프로판 조성물.
- [0099] 43. 항목 33 내지 42 중 어느 하나에 있어서, 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소를 최대 1.4 중량%, 바람직하게는 최대 1.0 중량%, 더 바람직하게는 최대 0.7 중량%, 심지어 더 바람직하게는 최대 0.5 중량% 포함하는, 액화 바이오-프로판 조성물.
- [0100] 메탄, 에탄, 프로판, C3+ 탄화수소, 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소, 및/또는 불포화 탄화수소의 함량은 ASTM D 2163에 따라 결정될 수 있다.
- [0101] 44. 항목 1 내지 32 중 어느 하나에 따른 방법에 의해 제조된, 항목 33 내지 43 중 어느 하나에 따른 액화 바이오-프로판 조성물.
- [0102] 45. 다음의 단계를 포함하는 바이오 기반 물질의 업그레이드 방법으로서,
- [0103] (A) 바이오 기반 신선 공급 물질의 총 중량에 대해, 2 중량% 내지 60 중량%의 글리세롤 등가 함량을 갖는 바이오 재생가능 오일 및/또는 지방의 바이오 기반 신선한 공급 물질을 제공하는 단계;
- [0104] (B) 황화 금속 촉매 및 수소(H₂)의 존재 하에, 바이오 기반 신선한 공급 물질 및 선택적인 희석제를 포함하는 수소처리 공급물을, HDO를 포함하는 수소처리에 적용하여 수소처리된 유출물을 제공하는 단계 - 상기 수소처리 공급물은, S 원소로 계산되는 10 내지 10,000 중량-ppm의 황 함유 화합물을 포함함 - ;

- [0105] (C) 수소처리된 유출물을 기체-액체 분리하여 H₂, 바이오-프로판, H₂O, H₂S, CO₂ 및 CO를 포함하는 기체의 수소 처리된 물질, 및 파라핀계 탄화수소를 포함하는 액체의 수소처리된 물질을 제공하는 단계;
- [0106] (D) 선택적인 제2 수소처리 후에 액화 수소처리된 물질을 분획화하고, 적어도 디젤 및/또는 등유 범위의 파라핀계 탄화수소 물질을 회수하는 선택적 단계;
- [0107] (E) 기체의 수소처리된 물질을 H₂S 및 CO₂ 제거를 위한 정제 단계에 적용하여 H₂S 및 CO₂가 고갈된 기체 스트림을 얻는 단계;
- [0108] (F) H₂S 및 CO₂가 고갈된 기체 스트림을 H₂ 회수 및 건조시켜, 건조된 H₂S, CO₂ 및 H₂가 고갈된 기체 스트림을 얻는 단계;
- [0109] (G) 건조된 H₂S, CO₂ 및 H₂가 고갈된 기체 스트림을 분획화하여, 바이오 프로판 가스 조성물을 회수하고, 선택적으로 액화 바이오-프로판 가스 조성물을 압축하여 액화 바이오 프로판 조성물을 얻는 단계;
- [0110] (H) 바이오-프로판 가스 조성물 및/또는 액화 바이오-프로판 조성물의 적어도 일부를, 촉매적 탈수소화를 포함하는 전환에 적용하여, 바이오-프로필렌을 포함하는 탈수소화 유출물을 획득하는 단계;
- [0111] (I) 탈수소화 유출물로부터 바이오-프로필렌 조성물을 회수하고, 선택적으로 정제하는 단계를 포함하는, 바이오 기반 물질의 업그레이드 방법.
- [0112] 46. 항목 45에 있어서, 바이오-프로필렌 조성물의 적어도 일부를 유도체화(derivatisation)하여, 적어도 하나의 바이오단량체를 얻는 단계를 추가로 포함하는, 방법.
- [0113] 47. 항목 46에 있어서, 바이오-단량체가: 바이오-아크릴산, 바이오-아크릴로니트릴, 바이오-아크롤레인 및 바이오-프로필렌 옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 바이오-단량체인, 방법.
- [0114] 48. 항목 46 또는 47에 있어서, 유도체화는, 산화 및 암모니아 산화(ammoxidation) 중 적어도 하나를 포함하고, 산화는 바람직하게는 기상 산화에 의해 수행되는, 방법.
- [0115] 49. 항목 45 내지 48 중 어느 하나에 있어서, 바이오중합체 조성물을 수득하기 위해, 회수된 바이오-프로필렌 조성물 및/또는 이의 유도체(들) 및 선택적으로 공단량체(들) 및/또는 첨가제(들) 중 적어도 일부를 포함하는 혼합물을 (공)중합하는 단계를 더 포함하는, 방법.
- [0116] 상기 혼합물은 프로필렌 및/또는 다른 (공)단량체 및/또는 화석-기원의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0117] 50. 항목 49에 있어서, 상기 중합은, 중합 촉매의 존재 하에 수행되는, 방법.
- [0118] 51. 항목 49 또는 50에 있어서, 상기 중합은, 중합 개시제에 의해 개시되는, 방법.
- [0119] 52. 항목 45 내지 항목 51 중 어느 하나에 있어서, 단계 (D)를 포함하는, 방법.
- [0120] 53. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체를 추가로 처리하여 위생 용품을 생성하는, 방법.
- [0121] 54. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체를 추가로 처리하여 건축 자재를 생성하는, 방법.
- [0122] 55. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체를 추가로 처리하여 포장재를 생성하는, 방법.
- [0123] 56. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체를 추가로 처리하여 코팅 조성물을 생성하는, 방법.
- [0124] 57. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체를 추가로 처리하여 페인트를 생성하는, 방법.
- [0125] 58. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체를 추가로 처리하여 패널과 같은 장식 재료를 생성하는, 방법.
- [0126] 59. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체는 자동차의 내부 부품과 같은 차량의 내부 부품을 생성하도록 추가로 처리되는, 방법.
- [0127] 60. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체를 추가로 처리하여 고무 조성물을 생성하는, 방법.
- [0128] 61. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체를 추가로 처리하여 타이어를 제조하는, 방법.

- [0129] 62. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체를 추가로 처리하여 토너를 생성하는 방법.
- [0130] 63. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체를 추가로 처리하여 개인 건강 관리 물품을 생성하는, 방법.
- [0131] 64. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체를 추가로 처리하여 소비재의 일부를 생산하는, 방법.
- [0132] 65. 항목 49 내지 항목 52 중 어느 한 항목에 있어서, 중합체가 전자 장치의 부품 또는 하우징을 생성하도록 추가로 처리되는, 방법.
- [0133] 66. 선행 항목 중 어느 하나에 있어서, 바이오중합체 조성물은: 폴리프로필렌(PP), 에틸렌-프로필렌-공중합체(EPM), 또는 에틸렌-프로필렌-디엔-공중합체(EPDM)를 포함하는, 방법.
- [0134] 67. 항목 66에 있어서, 가령, 필름, 성형 제품, 코팅 조성물, 코팅, 포장재, 건축 자재, 고무 조성물, 타이어, 타이어 부품, 또는 개스킷과 같은 중합체 제품을, 선택적으로 다른 구성요소들과 함께, 상기 중합체로부터 형성하는 단계를 더 포함하는, 방법.
- [0135] 68. 항목 46 내지 52 중 어느 하나에 있어서, 바이오-단량체가, 바이오-아크릴산, 이의 에스테르 또는 염으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 바이오-단량체인, 방법.
- [0136] 69. 항목 68에 있어서, 선택적으로 공중합성 단량체(들) 및/또는 첨가제(들)의 존재 하에, 바이오-아크릴산, 이의 에스테르 또는 염을 중합하여 아크릴 중합체를 생성하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0137] 이러한 맥락에서, 아크릴산(및 아크릴 중합체)은, 임의의 유형의 아크릴계 단량체 및 중합체, 예를 들어 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴산 염 및 (메트)아크릴로니트릴에 기반하는 것들을 포함하는 것으로 의도된다.
- [0138] 70. 항목 69에 있어서, 아크릴 중합체가 물-흡수성 중합체인, 방법.
- [0139] 71. 항목 69 또는 70에 있어서, 중합체가 위생 용품을 생산하기 위해 추가로 처리되는, 방법.
- [0140] 72. 항목 71에 있어서, 위생 용품이 기저귀인, 방법.
- [0141] 73. 항목 71에 있어서, 위생 용품이 생리대인, 방법.
- [0142] 74. 항목 71에 있어서, 위생 용품이 요실금 드로우 시트(incontinence draw sheet)인, 방법.
- [0143] 75. 항목 71에 있어서, 아크릴 중합체를 추가 성분과 혼합하여, 코팅 또는 페인트를 생성하는 단계를 더 포함하는, 방법.
- [0144] 76. 항목 46 내지 52 중 어느 하나에 있어서, 바이오-단량체가 프로필렌 옥사이드인, 방법.
- [0145] 77. 항목 76에 있어서, 선택적으로 공중합성 단량체(들) 및/또는 첨가제(들)의 존재 하에, 프로필렌 옥사이드를 중합하여 중합체, 예를 들어 폴리에테르, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 또는 중합체 또는 올리고머 계면활성제를 생성하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0146] 78. 항목 46 내지 52 중 어느 하나에 있어서, 바이오-단량체가 바이오-부타디엔이고, 유도체화가 바이오-부타디엔을 생성하기 위해 바이오-프로필렌 물질을 전환하는 단계를 포함하고, 선택적으로 바이오 부타디엔을 정제하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.
- [0147] 79. 항목 78에 있어서, 전환 단계가 수소화 개질 단계인, 방법.
- [0148] 80. 항목 78 또는 79에 있어서, 선택적으로 공중합성 단량체(들) 및/또는 첨가제(들)의 존재 하에 바이오-부타디엔을 중합하여, 가령 폴리부타디엔 고무(BR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(NBR, HNBR), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무(ABS), 또는 스티렌-부타디엔 고무(SBR)와 같은 중합체를 생성하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0149] 82. 항목 49 내지 항목 81 중 어느 하나에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 바이오중합체 조성물.

도면의 간단한 설명

- [0150] 도 1은 본 발명의 방법의 실시예를 도시하는 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 따른 바이오-프로판 조성물을 추가로 처리하는 구체예를 도시한 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0151] 이하, 실시예를 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 본 발명은 반드시 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 실시예는 본 발명이 어떻게 실행될 수 있는지 바람직한 방식을 보여준다.
- [0152] 이하, 본 발명에서 사용하는 용어 및 표현에 대하여 설명한다.
- [0153] 용어 "불순물"은 바이오-프로판 조성물에 유해하거나 바람직하지 않거나, 및/또는 이의 가공 동안 유해한 불순물을 의미한다. 이러한 불순물은 일반적으로 금속, 금속 화합물, 인, 인 화합물, 질소, 질소 화합물, 황 및 새로운 공급 오일 또는 지방에 용해 및/또는 혼화성 또는 화학적으로 결합된 황 및 산소 함유 화합물을 함유하는 화합물을 포함한다.
- [0154] "바이오 재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)의 전처리(pre-treating bio-renewable oil(s) and/or fat(s))"라는 용어는, 불순수한 오일/지방 공급물의 정제, 즉 불순물의 제거를 목표로 하는, 통상적인 공정 또는 통상적인 공정의 조합을 의미한다. 바람직한 전처리는: 탈검(degumming), 표백, 열처리, 원심분리, 여과, 또는 불순물 함량을 감소시키는 이들의 임의의 조합을 포함한다.
- [0155] "탈검(degumming)"이라는 용어는, 높은 전단 혼합(shear mixing)과 함께 고온에서 불순한 오일/지방을 산, 물 및 부식제로 처리하는 정제 공정을 의미한다. 형성된 검(gums)을, 후속적으로 바람직하게는 원심분리에 의해 유성 물질로부터 분리할 수 있고, 이 물질을 건조시킬 수 있다.
- [0156] 용어 "표백(bleaching)"은, 산과 물이 불순한 오일/지방에 첨가되고, 생성된 조성물이 상승된 온도 및 감압(예컨대, 진공)에서 흡착제 물질(예컨대, 표백토)과 혼합되는 정제 공정을 의미한다. 그 후 오일/지방은 건조되고, 전형적으로 여과에 의해 상기 흡착제로부터 분리된다.
- [0157] 용어 "탈취(deodorization)"는 오일을 승온(elevated temperature)에서 감압하에 처리하고, 증기 스트리핑을 사용하여 불순물 및/또는 유리 지방산을 제거하는 정제 공정을 의미한다.
- [0158] "지방 및 오일(들)의 가수분해"라는 용어는 모노-, 디- 및 트리글리세리드를 주로 함유하는 오일(들) 및/또는 지방(들) 스트림을, 예컨대 승온 및 물을 사용하여, 가수분해하고 지방산 및 글리세롤을 제거(free up)하는 공정을 의미한다.
- [0159] 전처리와 관련하여 "열처리"라는 용어는, 불순한 오일/지방을 승온에서 가열하여 가용성 불순물의 전부 또는 일부를, 불용성 물질로 전환시키는 정제 공정을 의미하며, 이 불용성 물질은 후속적으로 예를 들어 여과 또는 다른 방법에 의해 제거된다.
- [0160] 때때로 수소처리라고도 지칭되는 용어 "수소처리(hydrotreatment)"는, 분자 수소에 의해 유기 물질을 처리하는 촉매 공정을 의미한다. 바람직하게는, 수소처리는: 물로서 유기 산소 화합물로부터 산소를 제거하고(즉, 수소탈산소화(HDO)), 황화이수소(H_2S)로서 유기 황 화합물로부터 황을 제거하고(즉, 수소탈황화(HDS)), 암모니아(NH_3)로서 유기 질소 화합물로부터 질소를 제거하고(즉, 수소탈질소화(HDN)), 염산(HCL)으로서 유기 염소 화합물로부터 예컨대, 염소와 같은 할로젠을 제거하고(즉, 수소탈염소화(HDCL)), 수소탈금속화에 의해 금속을 제거하고, 신선한 공급물에 존재하는 임의의 불포화 결합들을 수소화한다. 본 명세서에서 사용된 수소처리는 수소이성질체화(hydroisomerization)를 포함하는 것으로 의도된다.
- [0161] 용어 "수소탈산소화(HDO)"는 촉매의 영향 하에 분자 수소에 의해 물과 같은 유기 분자로부터 산소를 제거하는 것을 의미한다.
- [0162] 용어 "탈산소화(deoxygenation)"는 전술한 임의의 수단에 의해 또는 탈카르복실화 또는 탈카르보닐화에 의해, 가령 지방산 유도체, 알코올, 케톤, 알데히드 또는 에테르와 같은 유기 분자로부터 산소를 제거하는 것을 의미한다.
- [0163] 본 발명에서, "바이오 기반의 신선한 공급 물질의 총 중량 대비 계산된 글리세롤 등가 함량"이라는 용어는, 바이오 기반의 신선한 공급 물질 내 글리세롤 및/또는 글리세롤 기반 부분의 함량을 의미하며, 모든 글리세롤(또는 글리세롤 기반) 부분(moieties)(즉, 유리 글리세롤 및/또는 모노글리세리드, 디글리세리드 또는 트리글리세리드 내의 글리세롤 부분, 및/또는 1-프로판올, 2-프로판올과 같은 부분적으로 탈산소화된 글리세롤의 글리세롤 기반의 부분인 경우, 1,2-프로판 디올 또는 1,3-프로판 디올 및/또는 이들의 에스테르)은 탈양성자화된 글리세

몰($M=89.07$ g/몰)로서 존재하는 것과 같이 계산된다. 즉, 글리세롤 등가 함량은 아래와 같이 계산될 수 있다:

- [0164] 글리세롤-등가 함량 = (글리세롤 기반 부분들의 몰량[mol]) * 89.07 g/몰 / (바이오 기반의 신선한 공급 물질의 총 질량[g])
- [0165] "바이오-기반의(bio-based)" 또는 "바이오-재생가능한(bio-renewable)"이라는 용어는, 재생가능한 소스에서 파생된 물질의 존재를 나타낸다. 재생가능하거나 생물학적 기원의 탄소 원자는, 화석 기원의 탄소 원자에 비해 더 많은 수의 불안정한 방사성 탄소(^{14}C) 원자를 포함한다. 따라서 ^{12}C 동위원소와 ^{14}C 동위원소의 비율을 분석하여, 재생가능 또는 생물학적 소스 또는 원료에서 파생된 탄소 화합물과, 화석 또는 원료에서 파생된 탄소 화합물을 구별하는 것이 가능하다. 따라서, 상기 동위원소의 특정 비율은, 재생가능한 탄소 화합물을 식별하고, 재생불가능한 탄소 화합물과 구별하기 위한 "태그(tag)"로 사용될 수 있다. 동위원소 비율은 화학 반응 과정에서 변하지 않는다. 생물학적 또는 재생가능한 공급원의 탄소 함량을 분석하는데 적합한 방법의 예는, DIN 51637, ASTM D6866 또는 EN 16640이다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 생물학적 또는 재생가능 공급원의 탄소 함량은, ASTM D6866에 따라 측정된, 물질의 총 탄소(TC)의 중량 퍼센트로서 물질의 생체 탄소의 양을 의미하는 생물학적 탄소 함량으로 표현된다. 완전히 생물학적 기원인 제품의 총 탄소 함량 중 생물학적 탄소 함량은 약 100%일 수 있다. 본 발명에 따른 바이오 기반의 신선한 공급 물질, 수소처리 공급물, 희석제, 바이오-프로판, 바이오-프로필렌 및/또는 바이오중합체의 바이오제닉 탄소 함량은, 생물학적 성분 이외의 다른 탄소질 성분이 제품의 가공에 사용되지만 바람직하게는 적어도 5%인 경우에 낮다.
- [0166] 본 발명에 따르면, 용어 "바이오 기반" 또는 "바이오 재생가능" 또는 "바이오-"는 일반적으로, 물질의 적어도 일부가 재생가능한 물질, 즉 ASTM D 6866에 따라 물질 내의 총 탄소(TC)의 중량 퍼센트로서, 생체 탄소 함량의 양을 갖는 것을 의미한다. 바람직하게는, "바이오" 물질의 생체 탄소 함량은, 적어도 40퍼센트, 적어도 50퍼센트, 적어도 75퍼센트, 적어도 90퍼센트, 또는 약 100퍼센트이다.
- [0167] 바이오 기반의 신선한 공급 물질의 바이오제닉 탄소 함량은, 보다 바람직하게는 50% 이상, 75% 이상, 90% 이상, 특히 바람직하게는 약 100%이다.
- [0168] 바이오-프로필렌 조성물, 바이오단량체 및/또는 바이오중합체의 바이오제닉 탄소 함량은: 바람직하게는 0.1% 이상, 바람직하게는 0.5% 이상, 1% 이상, 2% 이상, 5% 이상, 10% 이상, 20% 이상, 40% 이상, 더 바람직하게는 50% 이상, 75% 이상, 90% 이상, 또는 약 100%이다.
- [0169] "선택적으로" 또는 "선택적"이라는 용어는, 존재할 수 있지만 본 발명을 수행하기 위해 반드시 필요한 것은 아닌 특성, 특징 또는 단계를 의미한다.
- [0170] 본 문서에 언급된 모든 테스트 방법의 표준은 출원일에 사용가능한 최신 버전이다.
- [0171] 하기에서, 본 발명의 방법은, 개별 공정 단계 및 원료, 중간 생성물 및 최종 생성물에 대한 바람직한 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명될 것이다. 본 발명이 바람직한 실시예로 제한되는 것은 아니지만, 실시예에서 언급된 임의의 값 또는 조건은, 개별적으로 또는 다른 바람직한 실시예와 조합하여 본 발명의 일반적인 방법과 조합될 수 있음을 주목해야 한다.
- [0172] **바이오-재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)의 바이오-기반의 신선한 공급물**
- [0173] 본 발명의 방법은 바이오-재생가능 오일 및/또는 지방의 바이오-기반의 신선한 공급 물질을 제공하는 단계, 즉 제공 단계(A)를 포함한다.
- [0174] 바이오-재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)(바이오-재생가능 공급원료라고도 함)은, 일반적으로 가령, 식물성 기름/지방, 채소 기름/지방, 동물성 기름/지방, 어유/지방 및 조류 기름/지방, 또는 유전적으로 조작된 조류 기름과 같은 다른 미생물 공정의 기름/지방, 다른 미생물 과정에서 유래한 유전적으로 조작된 오일/지방 및 유전적으로 조작된 식물성 기름/지방과 같은 유리 지방산 및/또는 글리세리드를 함유하는, 오일(들) 및/또는 지방(들)을 함유하는 생물학적 원료 성분으로부터 유래된 공급원료를 지칭한다. 가령, 예를 들어, 알킬 에스테르(전형적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, sec-부틸 에스테르와 같은 C1-C5 알킬 에스테르)와 같은, 이러한 물질의 성분이 또한, 사용될 수 있다. 바이오-재생가능 (및 "바이오 기반의") 오일(들) 및/또는 지방(들)은 특히 화석 오일을 배제한다.
- [0175] 본 발명에서는, 전처리 단계를 거쳐 바이오 기반의 신선한 공급 물질로 전환되는 바이오 재생가능 공급원료(바이오 재생가능 오일/지방)를 사용할 수 있다. 대안적으로, 이미 전처리된 바이오 기반의 신선한 공급 물질을 사

용하는 것이 가능하거나, (원상태의, 즉 제조된 상태의) 바이오 재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)을 신선한 바이오-기반 공급 물질로 사용하는 것이 가능하다. 본 발명에서, 때때로 바이오 기반의 신선한 공급 물질(또는 공급원료)가 언급되며, 달리 명시되지 않는 한, 이 용어는 (전처리되지 않은) 바이오 재생가능 공급원료 및 전처리된 바이오 재생가능 공급원료를 모두 포함하는 것이다.

[0176] 바이오 재생가능 오일 및/또는 지방은, 단일 종류의 오일, 단일 종류의 지방, 상이한 오일의 혼합물, 상이한 지방의 혼합물, 오일(들) 및 지방(들)의 혼합물, 지방산, 글리세롤 및 앞서 언급된 것들의 혼합물을 추가로 포함한다.

[0177] 이들 오일 및/또는 지방은 전형적으로: 지방산의 에스테르, 글리세리드, 즉 지방산의 글리세롤 에스테르, 인지질, 당지질, 스펅고지질 등을 포함하는 C10-C24 지방산 및/또는 이의 유도체를 포함한다. 글리세리드는, 구체적으로 모노글리세리드, 디글리세리드 및 트리글리세리드를 포함할 수 있다.

[0178] 대표적인 바이오 기반의 신선한 공급 물질은, 글리세리드, 즉 에스테르 결합을 통해 글리세롤에 결합된 1, 2 또는 3개의 지방산을 포함하는 원료(또는 공급원료)인 글리시딕 원료(또는 공급원료)이다. 바이오 기반의 신선한 공급 물질(또는 공급원료)은 또한, (유리) 글리세롤을 포함할 수 있다.

[0179] 본 발명에서, 바이오-재생가능 오일 및/또는 지방의 바이오-기반의 신선한 공급 물질은, 2 내지 60 중량%의 글리세롤-등가 부분(moieties)을 포함한다(즉, 2-60 중량%의 글리세롤-등가 함량을 갖는다). 이러한 종류의 글리세롤-등가 함량이 정의된 공급원료를 선택하거나, 달리 정의된 함량을 충족하지 않는 공급원료에 유리 글리세롤을 첨가하여 글리세롤-등가 함량을 조정하거나, 상이한 글리세롤-등가 함량을 갖는 공급원료를 혼합함으로써, 기체의 수소처리된 물질의 불순물에 대한 바이오-프로판의 비율은 증가될 수 있는 반면, 산소가 풍부한 글리세롤 부분의 발열 수소처리 반응으로 인한 과잉 온도의 증가가 제어될 수 있다.

[0180] (탈카보닐화 반응뿐만 아니라) 탈카복실화-반응은, 일반적으로 더 높은 수소처리 온도에서 선호되고, 이러한 탈탄수화물 반응은 나중에 설명되는 바와 같이 본 발명에서 바람직하지 않기 때문에 온도 제어가 본 발명에서 중요하다.

[0181] 글리시딕 원료(바이오-재생가능 오일/지방)는, 바람직하게는 C10-C28 지방산의 트리글리세리드뿐만 아니라 이의 모노- 및 디-글리세리드 변형을 포함한다.

[0182] 바이오 기반의 신선한 공급 물질 또는 이의 기원으로 사용할 수 있는 식물성 기름의 예는: 평지씨유, 카놀라유, 대두유, 코코넛유, 해바라기유, 팜유, 팜핵유, 땅콩유, 아마인유, 참기름, 옥수수유, 양귀비씨유, 면실유, 대두유, 톨유, 옥수수유, 피마자유, 자트로파유, 호호바유, 올리브유, 아마씨유, 동백유, 홍화유, 바바수유, 브라시카 카리나타 오일, 및 싼겨 오일, 또는 팜 올레인, 팜 스테아린, 팜 지방산 증류물(PFAD), 정제된 톨유, 톨유 지방산, 톨유 수지산, 톨유 불검화물과 같은 상기 언급된 오일의 분획 또는 잔류물, 톨유피치(tall oil pitch; TOP), 식물성 기원의 폐식용유를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0183] 바이오-기반의 신선한 공급 물질 또는 이의 기원으로 사용가능한 동물성 유지의 예는: 수지, 라드, 황유지, 갈색 유지, 어지방, 가금류 유지 및 동물 기원의 폐식용유를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0184] 사용 가능한 오일 및/또는 지방의 추가 예는: 조류 지질, 진균 지질 및 박테리아 지질을 포함하는 미생물 오일을 포함한다.

[0185] 전처리

[0186] 본 발명의 방법은 전처리하는 단계(A')를 포함할 수 있다.

[0187] 가령, 동물성 지방 또는 식물성 오일, 특히 미생물 오일과 같은 바이오-재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)의 사용과 관련된 일반적인 문제는, 이들이 가령, 금속, 인, 황, 질소 및 산소와 같은 상당량의 불순물을 함유하는 경향이 있다는 것이다. 불순물은, 예를 들어 수소처리 단계에서 또는 바이오-프로판 조성물의 후속 공정에서, 예를 들어 촉매 독 및/또는 코크스 전구체의 형태로 문제를 일으킬 수 있다. 금속, 인, 황, 질소 및 산소 화합물의 침착(deposits)은, 정제 공정에서 반응기 촉매 베드의 막힘(plugging) 및/또는 촉매 비활성화를 유발할 수 있다.

[0188] 따라서, 오일/지방 생성물에서 이러한 원하지 않는 성분을 제거하기 위해 전처리하는 단계(A')(사전-세척)를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 물 탈검, 연질 탈검, 산 탈검, 습식 표백, 건식 표백, 증발 및 증류와 같은 일반적인 처리 방법은, 바이오 재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)의 (미가공) 물질에서 대부분의 불순물

(오염 물질)을 제거하는데 적합하다.

- [0189] 전처리에서 모든 기존 장비를 사용할 수 있다. 예를 들어, 증발을 포함하는 전처리는, 가령 하나 또는 둘 이상의 연속적으로 배열된 박막 증발기, 강하막(falling film) 증발기, 단경로 증발기, 판 분자 증류기, 또는 박막 증발을 사용하는 다른 증발기와 같은, 하나 이상의 증발기의 사용을 포함할 수 있다.
- [0190] 전처리 단계는 또한, (또는 배타적으로) 글리세리드의 가수분해/에스테르교환 단계 및 이에 따른 글리세롤 및 지방산의 생성을 포함할 수 있다.
- [0191] 전처리 단계(A')는 화석 물질(주로 탄화수소 물질)과 달리, 바이오 재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)이 거의 독점적으로 함산소 물질(예컨대, 글리세리드)로 구성되어 있기 때문에, 그리고 위에서 언급한 불순물은 화석 물질보다 훨씬 쉽게, 즉 간단한 전처리 단계(들)에 의해 이러한 함산소 물질로부터 제거될 수 있기 때문에 특히 유리할 수 있다.
- [0192] 따라서, 본 발명의 방법은, 고순도 바이오-프로판 조성물이 간단한 수단으로 제조될 수 있다는 이점을 제공할 수 있다. 또한, 이러한 고순도 바이오 프로판은 다양한 후속 업그레이드 공정, 특히 소량의 불순물 및/또는 촉매 독을 허용하는 공정에서 사용될 수 있다.
- [0193] 본 발명에서는 금속 불순물이, 본 발명에서 바람직하지 않은, 수소처리 단계에서 탈탄소 반응을 촉진할 수 있으므로, 금속 불순물의 양을 감소시키는 전처리를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 신선한 공급물 중 알칼리 및 알칼리 토금속의 양은, 원소 알칼리 및 알칼리 토금속으로 계산하여, 10 중량-ppm 미만, 바람직하게는 5 중량-ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1 중량-ppm 미만일 수 있다. 새로운 공급물 중 다른 금속의 양은, 원소 금속으로 계산하여, 10 중량-ppm 미만, 바람직하게는 5 중량-ppm 미만, 더 바람직하게는 1 중량-ppm 미만이다.
- [0194] 게다가, 바이오-프로판 조성물로부터 수득된 추가적으로 업그레이드된 물질은 심지어 (더 낮은 캐리-오버(carry-over)로 인해) 낮은 촉매 독(low catalyst poisons)을 갖고, 따라서 예컨대 촉매 공정에서 이에 대한 효율적인 사용을 허용한다.
- [0195] 전처리는 유사하게 부분적 수소화를 포함하거나 (이로 구성될 수 있다). 특히, 전처리는 바이오 재생가능 오일(들) 및/또는 지방(들)에 포함된 이중 결합의 (부분적 또는 전체적) 수소화를 포함할 수 있다. 이러한 절차는, 이중 결합이 수소처리시 강한 발열 반응을 일으키기 때문에 후속 수소처리 단계(B)에서 온도 제어에 추가로 기여할 수 있다.
- [0196] **수소처리(hydrotreatment)**
- [0197] 본 발명의 방법은, 수소처리된 유출물을 제공하기 위해, 바이오 기반의 신선한 공급 물질과, 선택적 희석제를 포함하는 수소처리 공급물, 황화 금속 촉매와 수소(H_2)의 존재 하에, HDO를 포함하는 수소처리에 적용하는 수소처리 단계(B)를 포함한다.
- [0198] 수소처리 공급물(수소처리를 거친 공급원료)은: 2 중량% 이상의 바이오 기반의 신선한 공급 물질(또는 공급물), 예를 들어 적어도 3 중량%, 적어도 4 중량%, 적어도 5 중량%, 적어도 6 중량%, 적어도 7 중량%, 적어도 8 중량%, 적어도 9 중량%, 적어도 10 중량%, 적어도 11 중량%, 적어도 12 중량%, 적어도 15 중량%, 적어도 20 중량%, 적어도 25 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 75 중량%, 적어도 90 중량% 또는 적어도 95 중량%를 포함할 수 있다. 수소처리 공급물은 또한, 전체적으로 바이오 기반의 신선한 공급 물질일 수 있거나, 99 중량% 이하의 바이오 기반 신선한 공급 물질, 예를 들어 90 중량% 이하, 75 중량% 이하, 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 수소처리 공급물에서 바이오-기반의 신선한 공급 물질 및 희석제의 함산된 양은: 95 중량% 이상, 보다 바람직하게는 98 중량% 이상, 99 중량% 이상, 또는 99.5 중량% 이상이다. 바이오 기반의 새로운 공급 물질 및 희석제에 더하여, 황화 금속 촉매의 활성을 유지하기 위한 선택적인 추가 황 공급원이 사용될 수 있다. 본 발명에서, 수소처리 단계(B)에서 사용되는 수소(H_2)는, 수소처리 공급물에서 바이오 기반의 신선한 공급 물질 및/또는 희석제의 양을 계산할 때 포함되지 않는다.
- [0199] 바이오 기반의 신선한 공급 물질의 양이 적은 수소처리 공급물은, 온도 조절과 관련하여 이점이 있을 수 있다. 즉, 바이오 기반 신선한 공급 물질의 촉매 수소 처리는 발열성(exothermic)이며, 이는 바이오 기반 신선한 공급 물질(또는 공급원료)을 바람직하게는 파라핀계 탄화수소를 포함하는, 희석제(예컨대, 산소를 함유하지 않는 물질 또는 촉매 수소처리 조건 동안 발열 반응을 일으키기 쉬운 경향이 있지 않은 물질)와 블렌딩하는 것은, 온도 상승 또는 (국소) 과열을 회피할 수 있다. 수소화 처리 중 고온은, 탈탄수화물 반응을 촉진하므로, 희석제를 사

용하면 이러한 바람직하지 않은 반응의 발생을 줄이는데 도움이 될 수 있다. 다른 한편으로, 온도 제어는, 회석 이외의 다른 수단, 예를 들어 반응기 설계에 의해서도 촉진될 수 있다.

[0200] 혼합 또는 회석은, 예를 들어 광물 기원의 회석제(화석 회석제), 생물학적 기원의 물질(예컨대, 바이오 기반 신선한 공급 물질 이외의 바이오 재생가능 물질) 또는 예를 들어, 본 공정의 촉매 수소처리로부터 재순환된 파라핀계 탄화수소 생성물을 갖는 회석제를 이용하여 이루어질 수 있다. 또한, 전처리를 하는 경우에는 전처리 전, 전처리 후 또는 전처리 전과 후에 혼합/회석을 할 수 있다. 전처리 후 및/또는 수소처리 단계 직전에 적어도 (바람직하게는 오로지) 혼합/회석을 하는 것은 공정 효율성의 관점에서 유리하다. 촉매 수소처리로부터의 재순환된 파라핀계 탄화수소 생성물이 회석제로서 사용되는 경우, 이는 수소처리 공급물의 적어도 10 중량%, 또는 적어도 25 중량%, 적어도 40 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 60 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량%, 적어도 80 중량%, 적어도 85 중량%, 적어도 90 중량%, 또는 적어도 92 중량%를 형성할 수 있다. 재순환된 파라핀계 탄화수소는 또한, 수소처리 공급물의 98 중량% 이하, 예를 들어 95 중량% 이하, 92 중량% 이하, 90 중량% 이하, 85 중량% 이하, 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 60 중량% 이하, 40 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하를 형성할 수 있다. 회석제가 화석 탄화수소 물질인 경우 동일한 양이 사용될 수 있다. 또한, 회석제가 화석 탄화수소와 재순환된 파라핀계 탄화수소 생성물의 혼합물인 경우, 동일한 양(합계량)을 사용할 수 있다. 혼합된 회석제를 사용하는 경우(즉, 화석 함량과 재생가능 함량이 모두 0이 아닌 경우), 회석제 내 화석 함량(바이오제닉 탄소 함량이 0%인 화석 물질의 함량으로 계산됨)은 90 중량% 이하, 바람직하게는 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 60 중량% 이하, 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 30 중량% 이하, 20중량% 이하, 10중량% 이하인 것이 바람직하다.

[0201] 예를 들어, 바이오 기반의 신선한 공급 물질을 수소 처리된 유출물로 수소탈산소화하는 것을 포함하는, 수소처리는 분자 수소가 다른 성분과 반응하거나, 성분이 분자 수소 및 고체 촉매의 존재 하에 분자 전환을 겪는 다양한 반응을 포함할 수 있다. 반응은: 수소화, 수소탈산소화, 수소탈황화, 수소탈질소화, 수소탈금속화, 수소분해 및 수소이성질체화를 포함하지만, 이에 제한되지는 않다.

[0202] 수소처리 조건은, 포화 파라핀계 탄화수소를 제공하도록 선택되는 것이 바람직하다.

[0203] 본 발명의 수소처리는: 황화 금속 촉매의 존재 하에 수행되며, 하기 반응 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

[0204] 1) 수소탈산소화(hydrodeoxygenation; HDO), 산소 결합의 수소화 - 산소를 H_2O 로서 제거,

[0205] 2) 산소가 CO_2 의 형태로 제거되는 탈카르복실화, 및

[0206] 3) 산소가 CO의 형태로 제거되는 탈카르보닐화.

[0207] 통상적으로, 수소처리 공정에서 탈탄수화물 반응(탈카르복실화 및/또는 탈카르보닐화)의 발생은, 이러한 산소 제거 경로가 (고가의) 수소 소비를 감소시키기 때문에 유리한 것으로 간주되어 왔다. 그러나, 본 발명자들은, 풍부한 탈탄수화물 반응의 결과로서 생성된 이산화탄소가, 카르보닐 설파이드(carbonyl sulphide; COS)를 생성하기 위하여, 수소처리 또는 후속적인 분리 및/또는 정제 단계 동안에, 황화수소(황화 촉매의 활성을 보장하기 위해 수소처리 단계에 존재함)와 반응할 수 있음을 발견하였다. 카르보닐 설파이드의 존재는, 이것이 프로판과 유사한 끓는점을 가지기 때문에 본 발명에서 특히 문제가 되고, 따라서 COS는 통상적인 산업적 규모의 기술을 사용하여 프로판으로부터 거의 분리될 수 없다.

[0208] 바람직하게는 수소처리는 HDO를 포함한다.

[0209] 수소처리/수소탈산소화를 위한 다수의 조건이 당업자에게 알려져 있다. 본 발명에 따른 바이오 기반의 신선한 공급 물질의 수소처리는, 황화 금속 촉매의 존재하에 수행된다. 금속은, 가령 Mo 또는 W와 같은 하나 이상의 VI족 금속, 또는 Co 또는 Ni와 같은 하나 이상의 VIII족 비귀금속일 수 있다. 촉매는, 가령 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 비정질 탄소, 분자체 또는 이들의 조합과 같은 임의의 편리한 지지체 상에 지지될 수 있다. 일반적으로, 금속은 금속 산화물로서 지지체에 함침되거나 증착된다. 그런 다음 일반적으로 황화물로 전환된다. 수소탈산소화를 위한 전형적인 촉매의 예는: 물리브덴 함유 촉매, NiMo, CoMo 또는 NiW 촉매이고; 알루미늄 또는 실리카 상에 지지되지만, 많은 다른 수소탈산소화 촉매가 당업계에 공지되어 있고, NiMo 및/또는 CoMo 촉매와 함께 또는 이와 비교하여 기재되어 있다. 수소탈산소화는 바람직하게는 수소 가스의 존재 하에 황화 NiMo 또는 황화 NiW 촉매의 영향 하에 수행된다. 바람직하게는, 수소탈산소화는 황화 금속 촉매의 존재하에 수행되며, 여기서 황화 금속 촉매는 CoMo를 포함하지 않는다.

[0210] 수소처리는 1 내지 200 bar, 바람직하게는 10 내지 100 bar, 보다 바람직하게는 30 내지 70 bar의 수소 압력 하

예, 200 내지 400℃, 바람직하게는 230 내지 370℃의 온도에서, 0.1 h⁻¹ 내지 3.0 h⁻¹, 바람직하게는 0.2 to 2.0 h⁻¹의 액체 시간당 공간 속도(liquid hourly space velocities)로 수행될 수 있다.

[0211] 수소(H₂)를 수소화에 공급하여, 1-200 bar(바람직하게는 10-100 bar, 더 바람직하게는 30-70 bar)의 (H₂ 부분) 압력을 제공함으로써, 효율적인 HDO, HDN 및 HDS 반응이 보장될 수 있으면서, 낮은 수준에서 탈탄수화물 및/또는 분해(cracking) 반응을 제어할 수 있다.

[0212] 황화 촉매를 사용하는 수소처리 단계(B) 동안, 촉매의 황화 상태는, 바람직하게는 황-함유 화합물을 바이오 기반의 신선한 공급 물질 및/또는 회석제에 첨가하고/하거나 수소 기체를 따라 공급하거나 및/또는 수소처리 반응기에 별도로 공급함으로써 유지된다. 일반적으로 황은 H₂S의 형태로 첨가되지만, 그럼에도 불구하고 가령, 황화물, 이황화물(예컨대, 디메틸 이황화물, DMS), 폴리설파이드, 티올, 티오펜, 벤조티오펜, 디벤조티오펜 및 그의 유도체와 같이, 단일 화합물 또는 이들 화합물의 2종 이상의 혼합물로서 다른 황 화합물의 형태로 황을 첨가하는 것이 가능하다. 황 함유 광유 회석제를 바이오 기반의 신선한 공급 물질과 혼합하는 것도 가능하다.

[0213] 본 발명의 방법에 따르면, 수소처리 공급물(수소처리되는 공급물)의 황 함량은: 10 - 10,000 중량-ppm(ppm by weight), 바람직하게는 10 - 1000 중량-ppm, 보다 바람직하게는 10 - 500 중량-ppm, 훨씬 더 바람직하게는 10 - 300 중량-ppm, 더욱 더 바람직하게는 10 - 200 중량-ppm, 가장 바람직하게는 20 - 100 중량-ppm이다. 황 함량을 이 범위 내로 조정함으로써, 탈탄수화물 반응의 발생을 제어 또는 억제할 수 있고, 공급물 내 낮은 황 함량은 또한, COS의 생성을 제어 또는 억제하는데 유리하다. 즉, 최소량의 황은 충분한 촉매 활성을 보장하므로 (따라서 탈탄수화물 반응을 촉진하는 고온이 필요하지 않음), 최대량을 초과하지 않는 것은, COS로 전환될 수 있는 (다량의) H₂S의 형성을 억제할 수 있고, 따라서, 수소처리 이후 불순물을 제거함에 있어서 많은 노력을 필요로 하지 않는다. 추가로, 높은 황 함량은, 수소처리 동안에 탈탄수화물 반응을 촉진하는 경향이 있다.

[0214] 수소탈산소화(hydrodeoxygenation)를 위한 효과적인 조건은 바람직하게는 수소처리 공급물의 산소 함량을 1 중량% 미만, 예를 들어 0.5 중량% 미만 또는 0.2 중량% 미만으로 감소시킨다.

[0215] 수소처리된 유출물(미가공 물질)은, 가스 스트림 및 액체 스트림으로 분리되어 각각 기체 수소처리 물질 및 액체 수소처리 물질을 제공한다. 기체의 수소처리된 물질은: H₂O, CO₂, CO, COS, H₂S, NH₃, PH₃ 및 경질 탄화수소 중 하나 이상과 같은 프로판 및 불순물뿐만 아니라 사용되지 않은 수소를 포함한다. 바이오 기반의 신선한 공급 물질은, 글리세롤-등가 부분을 포함하기 때문에, 프로판은 주로 글리세롤 부분의 수소화에서 얻어지며, 존재하는 경우 훨씬 적은 양으로 지방산 또는 생성된 탄화수소의 분해에서 얻어진다.

[0216] **기체-액체 분리(gas-liquid separation)**

[0217] 본 발명의 방법은 기체-액체 분리 단계(C)를 포함한다.

[0218] 효과적인 조건하에서 수소탈산소화를 수행한 후, 상술한 바와 같이, 프로판은 다양한 기상(gas phase) 성분 중 하나로 존재할 것이다. 기체-액체 분리 단계(C)에서 수소처리된 유출액은, 기체의 수소처리된 물질과 액체의 수소처리된 물질로 분리된다. 기체-액체 분리 단계는, (유출물이 수소처리 반응기 또는 반응 구역을 떠난 후) 별도의 단계로서 및/또는 수소처리 단계의 통합 단계로서, 예를 들어 수소처리 반응기 또는 반응 구역 내에서 수행될 수 있다. HDO 동안 형성되고 새로운 공급물로부터 잠재적으로 이전된(carried-over) 대부분의 물은, 예를 들어 기체-액체 분리 단계에서 워터 부트(water boot)를 통해 제거될 수 있지만, 일반적으로 미량의 기체의 수소처리된 물질에 비말로 동반된다.

[0219] 기체의 수소처리 물질은 적어도 H₂, 바이오-프로판, H₂O, H₂S, CO₂, 및 CO를 포함한다. 즉, 본 발명은 바람직하게는 CO 및 CO₂의 제조를 최소화하기 위해 노력하지만, 본 발명에 따른 바이오 기반의 신선한 공급물의 수소처리에서는 이러한 생성을 거의 피할 수 없다.

[0220] 따라서, 기체의 수소처리된 물질은, 바이오-프로판 이외의 수소처리 반응 생성물, 가령 수소화 및/또는 탈탄수화물 반응들로부터의 H₂O, CO₂ 및 CO를 포함한다. 하지만, 이러한 부산물들의 양들은, CO 및 H₂O가 CO₂ 및 H₂와 평형을 이루는, 수성-기체 전환 반응으로 인해, 이러한 반응 유형들의 정도를 반드시 나타내는 것은 아니다.

[0221] 부가적으로, 기체의 수소처리된 물질은 바이오-프로판에 더하여, 예를 들어 분해의 결과로서 경질 탄화수소를 포함할 수 있다. 경질 탄화수소는, 기체상 경질 탄화수소, 즉 기체-액체 분리 단계의 압력 및 온도에서 기체 상태인 탄화수소를 포함한다. 경질 탄화수소는, 예를 들어 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 탄화수소, 즉 C1 내지 C6

탄화수소일 수 있으며, 이는: 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 2-메틸프로판, 펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 헥산, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2,3-디메틸부탄, 2,2-디메틸부탄을 포함하지만 이들로 제한되지 않는 탄화수소들일 수 있다. 경질 탄화수소 외에도, 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소, 예를 들어 C7 내지 C10 탄화수소가 있을 수 있지만, 이들은 일반적으로 수십 ppm으로만 존재할 수 있다.

[0222] 수소는 일반적으로 기체의 수소처리된 물질에 주성분으로 존재한다. 기체의 수소처리된 물질은: 적어도 75 몰% 수소, 적어도 80 몰% 수소와 같이, 적어도 70 몰% 수소를 함유할 수 있다. 수소 함량은 95 몰% 미만, 예를 들어 90 몰% 미만일 수 있다.

[0223] 바이오 프로판은 기체의 수소처리된 물질에도 존재하며, 그 양은 주로 원료의 글리세롤 등가 부분의 함량에 따라 달라지며, 분해에 대한 정도는 덜하다. 바이오 기반의 신선한 공급 물질의 총 중량에 대해, 수소처리 공급물에서 글리세롤 등가 함량이 2 중량% 내지 60 중량%인 바이오-재생가능 오일 및/또는 지방의 바이오 기반의 신선한 공급 물질을 사용하는 것은, 기체의 수소처리된 물질에서 산업적으로 실현가능한 양의 바이오 프로판을 보장하지만, 그 함량은 회석제의 양 및/또는 수소 대 오일의 비율[N1/1](수소 처리 단계 [N1]에 공급되는 수소의 부피와 수소 처리 공급물의 부피[1]의 부피 사이의 비율)에 따라 달라질 수 있다.

[0224] 본 발명은 바이오-기반 신선한 공급물에서 글리세롤-등가 함량의 용이한 조정을 허용하는 유연한 공정을 제공함으로써, 지배적이거나 예상되는 시장 수요를 가장 잘 충족시키는 비율로 디젤 및/또는 등유 및 바이오-프로판을 수득한다.

[0225] 본 발명에서, 기체의 수소처리된 물질은, 바람직하게는 적어도 3 몰%(mol%)의 바이오-프로판과 같은, 적어도 1 몰%의 바이오-프로판을 함유한다. 기체의 수소처리된 물질은: 유사하게 20 몰% 이하, 또는 15 몰% 이하와 같이 25 몰% 이하의 바이오-프로판을 함유할 수 있다. 기체 상태의 수소처리된 물질이, 바이오 기반의 신선한 공급 물질의 전체 중량에 대해, 글리세롤 등가 함량이 2 중량% 내지 60 중량%인 바이오 재생가능 오일 및/또는 지방의 바이오 기반의 신선한 공급 물질로부터 유래하는 경우, 기체의 수소처리된 물질의 함량은 종종 25 몰% 이하이다.

[0226] 다양한 실시예에서 기체의 수소처리된 물질의 온도는 5°C 내지 95°C이고, 압력은 20 bar 내지 60 bar이다.

[0227] 기체-액체 분리로부터 수득된 액체의 수소처리된 물질은, 적어도 파라핀계 탄화수소를 포함한다. 이러한 파라핀계 탄화수소의 대부분은 탄소수가 3(C3+ 탄화수소) 이상이다.

[0228] 기체-액체 분리 단계는, 15°C 내지 65°C, 바람직하게는 20°C 내지 60°C의 온도에서, 수소처리 단계와 동일한 압력에서 수행될 수 있다. 일반적으로, 기체-액체 분리 단계 동안의 압력은 1-200 bar, 바람직하게는 10-100 bar, 또는 30-70 bar일 수 있다. 기체-액체 분리 단계에서 압력이 높을수록 및/또는 온도가 낮을수록, 액체의 수소처리된 물질에서 응축된 중질 성분(예컨대, C3+ 탄화수소)의 양이 많아지고, 따라서 이는 기체 상태의 수소처리된 물질에서 더 적다.

[0229] **액체의 수소처리된 물질의 분획화**

[0230] 단계 (D)는 선택적인 제2 수소처리 후 액체의 수소처리된 물질을 분획화(fractionation)하고, 적어도 디젤 및/또는 등유 범위의 파라핀계 탄화수소 물질, 특히 자동차 디젤 연료에 대한 EN 590 요건을 충족하는 디젤 범위의 파라핀계 탄화수소 물질 및/또는 항공 터빈 연료에 대한 요구 사항을 충족하는 ASTM D7566-16b, Annex A2를 충족하는 등유 범위의 파라핀계 탄화수소 물질을 회수하는 단계를 포함한다.

[0231] 제2 수소처리는 선택적 단계이며 필요에 따라, 예를 들어 생성된 분획의 함산소 함량 요건을 충족시키기 위해 사용될 수 있다. 바람직하게는, 제2 수소처리는 탄화수소 물질(액체의 수소처리된 물질)에서 이소-파라핀 함량을 증가시키기 위해 수소이성질체화를 포함하여, 디젤 및/또는 등유 범위의 파라핀계 탄화수소 물질의 저온 특성을 개선한다.

[0232] 분획화는 임의의 통상적인 수단을 사용하여 수행할 수 있다.

[0233] 단계(D)는, 디젤 및/또는 등유 범위의 파라핀계 탄화수소 물질, 특히 자동차 디젤 연료에 대한 EN 590 요건을 충족하는 디젤 범위의 파라핀계 탄화수소 물질 및/또는 항공 터빈 연료에 대한 요구 사항을 충족하는 ASTM D7566-16b, Annex A2를 충족하는 등유 범위의 파라핀계 탄화수소 물질 중의 적어도 하나를 제공한다.

[0234] 단계(D)는 또한, 물 분리 (하위)단계를 포함할 수 있다. 물 분리는 제2 수소처리 후 또는 분획화 전에 수행될 수 있다.

- [0235] 단계(D)는, 단계(C) 후에 수행되지만, 반드시 단계들(E), (F), (G) 이전에 수행될 필요는 없다. 단계(D)는 바람직하게는 단계들(E), (F), (G)와 동시에 수행된다.
- [0236] **기체의 수소처리된 물질의 정제**
- [0237] 기체의 수소처리된 물질의 조성에 따라, 이는 수소로부터 분리되고 건조되기 전에 정제 단계(E)를 거쳐야 한다.
- [0238] 정제 단계(E)는 H_2S 및 CO_2 가 고갈된 기체 스트림을 얻기 위해, H_2S 및 CO_2 제거를 위해 적어도 기체의 수소처리된 물질을 정제하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 정제 단계(E)는 NH_3 , H_2S , CO_2 를 제거하는 것을 더 포함하거나, H_2S 및 CO_2 둘 다는, 과량의 H_2S 및 CO_2 를 제거하기 위해 기체의 수소처리된 물질에 감미료를 가미하여 제거될 수 있다. 사워한 기체(sour gas)(H_2S 및/또는 CO_2 를 함유함)는, 멤브레인 분리에 의한 후속적 수소 회수에서 선택적으로 사용되는 멤브레인 물질에 유해할 수 있다. 추가로, CO_2 에 더하여 H_2S 가 존재하는 것은, 증류 또는 분획화에 의해 바이오-프로판으로부터 쉽게 분리될 수 없는 COS의 형성을 발생시킬 수 있다. COS의 형성은 평형 반응이므로, 이는 CO_2 및 H_2S 의 함량을 증가시키고 H_2O 의 함량을 감소시킴으로써 COS측으로 이동된다. 따라서, 건조 이전에 CO_2 및 H_2S 를 제거함으로써, COS의 형성이 억제될 수 있다.
- [0239] 가스의 감미료(sweetening)는, 바람직하게는 H_2S 함량을: 1 중량-ppm 이하, 예를 들어 0.5 중량-ppm 이하, 또는 0.1 중량-ppm 이하로 감소시켜야 한다. 또한, 가스의 감미료는: 바람직하게는 CO_2 의 함량을 3000 중량-ppm 이하, 예를 들어 2000 중량-ppm 이하, 또는 1000 중량-ppm 이하, 또는 500 중량-ppm 이하, 100 중량-ppm 이하, 또는 10 중량-ppm 이하, 가령 1 중량-ppm 이하로 감소시킬 수 있고, H_2S 의 함량을 50 중량-ppm 이하, 10 중량-ppm 이하, 5 중량-ppm 이하, 또는 가령 1 중량-ppm 이하로 감소시킬 수 있다.
- [0240] 가스는 아민 스크러버(amine scrubber) 또는 다른 유닛을 사용하여 감미될 수 있으며, 예를 들어 H_2S 및 CO_2 를 모두 감소시키거나 제거하는 조건 하에 정제소에서 처리될 수 있다.
- [0241] 단계(E)에서 기체의 수소처리된 물질로부터 제거되는 H_2S 는, 황화 금속 촉매의 활성을 유지하기 위한 황 공급원으로서 수소처리 단계(B)로 회수 및 재순환될 수 있다. 이 실시예들에서, 이러한 재순환된 H_2S 는 수소처리 공급물 내 황-함유 화합물의 특정된 범위의 일부로서 계산된다(원소 S로 계산되는 10 내지 10,000 중량-ppm).
- [0242] H_2 회수 및 건조
- [0243] 본 발명의 방법은 단계(E)에서 제공된 H_2S 및 CO_2 가 고갈된 기체 스트림을 사용하는 H_2 회수 및 건조 단계(F)를 포함한다.
- [0244] 본 발명의 방법에 있어서, 건조는 H_2 의 회수 전에 수행될 수 있거나, 건조는 H_2 의 회수 후에 수행될 수 있다. 건조는 처리 효율의 관점에서 H_2 회수 후에 수행하는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로 더 작은 건조 장비가 필요하므로, 더 적은 공간과 더 적은 투자 비용이 필요하다.
- [0245] 본 발명에서 적어도 건조 단계가, 정제 단계(E)에 선행하는 것이 필수적이다. 건조 단계(또는 하위 단계)는 기체 물질에서 물을 제거하기 때문에, 건조 동안에 COS의 형성 위험을 줄이기 위해, 건조 이전에 CO_2 및 H_2S 함량을 줄이는 것이 필수적이다.
- [0246] 본 발명에서, 수소로부터 프로판의 분리(즉, 수소 회수)는, 바람직하게는 선택적 멤브레인(멤브레인 분리)을 사용하여 달성되며, 이 실시예는 하기에 상세히 설명된다. 그러나, 본 발명은 이 실시예로 제한되지 않으며, 수소로부터 프로판을 (그리고 선택적으로 다른 기체 성분으로부터 동시에) 분리하기 위한 다른 방법은 가령, 극저온 증류 또는 스윙 흡착(swing adsorption)과 같은 임의의 다른 적절한 방법을 사용하여 달성될 수 있다.
- [0247] **단계 a)**
- [0248] 본 발명의 실시예에 따른, 수소 회수 및 (동시에 H_2 가 고갈된 기체 스트림을 제공하는) 방법은, 멤브레인을 제공하는 단계를 포함한다. 멤브레인에는 공급측과 투과측이 있다. 멤브레인은 대부분의 수소를 우선적으로 투과시키고 대부분의 프로판을 거부한다는 점에서, 프로판보다는 수소에 대해 선택적으로 작동한다. 존재하는 경우, CO 및 경질 탄화수소로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 추가 가스도 프로판과 함께 거부되는 반면, H_2O ,

CO₂, H₂S 및 NH₃는, 멤브레인 유형 및 조건, 예컨대 온도 및 압력에 따라, 거부되거나 부분적으로만 거부된다.

단계 b)

멤브레인 분리는, 수소 선택성인 멤브레인의 공급측을 가로질러 적어도 프로판 및 수소(H₂)를 함유하는 기체 스트림을 통과시키는 것을 포함한다. 멤브레인 투과를 위한 구동력은, 투과측보다 공급측에서의 더 높은 압력에 의해 제공된다. 예를 들어, 공급측의 압력은 10 barg 이상, 예를 들어 20 barg 이상, 또는 30 barg 이상, 또는 40 barg 이상, 또는 50 barg 이상의 압력을 포함할 수 있고, 투과 측의 압력은, 가령 5 bar 이하, 10 bar 이하, 20 bar 이하, 30 bar 이하와 같이 공급 측보다 1 bar 이상 낮은 압력을 포함할 수 있다. 멤브레인은, 가령 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 폴리설펜, 폴리아미드, 폴리아미드, 제올라이트 또는 팔라듐과 같은 멤브레인 과학 분야에서 잘 알려진 중합체, 세라믹 또는 금속 물질로 만들 수 있으며, 나선형으로 감긴 멤브레인, 중공 섬유 멤브레인, 튜브 또는 판의 형태일 수 있다.

단계 c)

멤브레인 분리 단계 후, 미정제 가스 스트림과 비교하여 수소가 고갈되고, 프로판이 풍부한 보유물 스트림(retentate stream)이 공급 측에서 회수될 수 있다.

보유물 스트림은 65 몰% 미만, 예를 들어 55 몰% 미만, 40 몰% 미만, 25 몰% 미만의 수소를 함유할 수 있다. 보유물 스트림은 또한, 10 몰% 초과와 같이 5 몰% 초과 수소를 함유할 수 있다. 멤브레인은, 일반적으로 투과물 흐름에서 더 높은 순도의 수소를 생성하기 때문에, 잔류물 흐름에 약간의 수소가 남도록 작동된다. 이 매우 순수한 수소는, 본 공정의 임의의 수소처리 단계로 재순환될 수 있다.

보유물 스트림은 또한, 15 몰% 초과 수소를 함유할 수 있다. 잔류물 스트림은 또한 75 몰% 미만의 프로판, 예를 들어 65 몰% 미만, 또는 55 몰% 미만의 프로판을 함유할 수 있다.

단계 d)

멤브레인 분리 단계 후, 미정제 가스 흐름과 비교하여 수소가 풍부하고 프로판이 고갈된 투과물 스트림을 투과측에서 빼낼 수 있다.

멤브레인 분리를 사용하는 이 실시예에서, 멤브레인을 투과하는 기체 스트림의 분율로 정의되는 멤브레인 단계의 컷(cut)은: 10% 이상, 예를 들어 15% 이상, 또는 20% 이상, 적어도 25%, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 또는 적어도 75%에 해당할 수 있는 것이 바람직하다. 스테이지 컷은 또한, 80% 이하, 70% 이하, 50% 이하와 같이, 95% 이하에 해당할 수 있다. 스테이지 컷이 높을수록, 투과물의 수소 순도가 낮아진다. 투과물 스트림은, 재순환 수소 기체로서 사용될 수 있다.

앞서 언급한 바와 같이, 단계(F)는 건조 단계(하위 단계)를 더 포함한다. 건조는 통상적으로 알려진 임의의 화학적 및/또는 물리적 방법, 예를 들어 물에 대한 흡착제 및/또는 흡수제를 사용하여 달성할 수 있다. 하나의 특히 바람직한 실시예는 분자체 탈수 베드(molecular sieve dehydration beds)를 사용한 건조를 포함한다.

분획화 및 선택적 압축

건조된 H₂S, CO₂ 및 H₂가 고갈된 기체 스트림은, 바이오 프로판 기체 조성을 회수하기 위해 분획화 단계(F)로 전달된다.

단계(F) 내에서 그리고 분획화 동안 또는 그 후에, 바이오 프로판 가스 조성물(또는 이의 전구체)은, 액체 바이오 프로판 조성물을 제공하기 위해 압축될 수 있다.

건조된 H₂S, CO₂ 및 H₂가 고갈된 가스 스트림은, 멤브레인 분리 단계에 들어가는 가스 스트림과 비교하여, 수소가 고갈되고 프로판이 풍부하며, 가령 극저온 분리 및/또는 승압 증류와 같은 증류에 의한 분획화가 적용되어서, 프로판에서 적어도 수소를 분리할 수 있다.

승압 증류는, 수직 온도 구배가 있는 가압 증류 컬럼에서 수행할 수 있다. 다양한 실시예에서, 승압 증류는 극저온 분리로 간주될 수 있으며, 승압 증류는 -100℃ 초과, 예를 들어 -85℃ 초과, -70℃ 초과, 예를 들어 0℃ 초과 온도에서 수행될 수 있다. 증류 컬럼의 온도 범위는 바람직하게는 -70℃ 내지 130℃이다. 가압 증류 컬럼의 하단부의 온도는(컬럼의 하단부 생성물이 배출되는 밸브에서 측정됨) 80℃ 내지 130℃일 수 있다.

- [0264] 수소 및 가령, C1(메탄) 및 C2(에탄 및 에틸렌)와 같은 다른 경질 탄화수소 및 잔류 CO, CO₂가 바이오 프로판으로부터 분리될 수 있도록, 충분한 이론적인 판(theoretical plates)을 확보하기 위해, 승압 증류를 수행하는 것이 바람직하다. 컬럼의 하부 섹션에서 바이오 프로판은, 잔류 C4, C5 및 더 높은 탄화수소로부터 분리된다. 이들은, 재생가능한 디젤 플랜트의 디젤 안정화 섹션으로, 다시 소량의 바이오 프로판으로 정화될 수 있다. 프로판 외에 CO 및 CO₂와 다른 기체의 경질 탄화수소를 포함하지만 이에 국한되지 않는 추가 기체 화학종이 존재하는 경우, 발생하는 프로판 조성물이 바람직하게는 90 중량% 이상의 바이오-프로판 함량을 갖도록, 추가 가스 화학종으로부터 프로판을 분리하게끔 충분한 이론적인 판들을 보장하기 위해 조건들이 제공되는 것이 유리하다.
- [0265] 승압 증류는 25 내지 40 bar(게이지)와 같이 20 bar(게이지) 이상의 압력에서 수행될 수 있다. 승압 증류는, 이러한 압력에서 -70℃ 내지 130℃에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 이는 0° C에서 130° C 사이이다.
- [0266] 승압 증류로부터 얻은 바이오 프로판 조성물은, 프로판 함유 제품으로 제형화될 수 있다. 보다 구체적으로, 바이오 프로판 가스 조성물은, 액체 바이오 프로판 조성물을 제공하기 위해 압축될 수 있다. 압축은 분획화 후에 수행되어, 액화된 바이오 프로판 조성물을 제공할 수 있거나, 압축은, 예를 들어 프로판이 분획화 단계로부터 회수되는 단계에서 분획화에 사용된 조건들 하에서 프로판이 액체 상태인 경우, 승압 분획화/증류 과정에서 수행될 수 있다.
- [0267] 즉, 본 발명은 바이오 프로판 가스 조성물 및/또는 액체 바이오 프로판 조성물(통상적으로 바이오 프로판 조성물로 지칭될 수 있음)을 제공한다.
- [0268] 본 발명에서, 승압 증류 및 선택적 압축 단계로부터 수득된 바이오-프로판 조성물은, 추가적인 제형화 없이 바람직하게는 90 중량%의 최소 프로판 함량 및/또는 최대 1500 중량ppm의 최대 프로필렌 함량을 갖는다. 조성물의 나머지는, 일반적으로 가령, 이소-부탄, 부탄, 에탄, 메탄과 같은 경질 탄화수소일 것이다. 예를 들어, 획득된 프로판은 추가 제형화(formulation)가 있거나 없이, EN 589, DIN 51622, BS 4250 또는 HD 5 프로판 사양들 중 하나 이상을 충족할 수 있다.
- [0269] 바람직하게는, 승압 증류 (및 선택적 압축 단계)로부터 수득된 바이오-프로판 조성물은 프로필렌을 거의 또는 전혀 함유하지 않는다. 이는, 예를 들어, 수소처리 조건이 기존의 모든 올레핀이 수소화되고 올레핀이 형성되지 않도록 보장하기에 충분히 가혹한 경우와 같이, 바이오 프로판이 처음부터 프로필렌을 포함하지 않는 공급원에서 유래했다는 사실에 기인할 수 있다. 바이오-프로판 조성물의 올레핀 함량(예컨대, 프로필렌 함량)을 낮게(또는 올레핀을 함유하지 않게) 유지하면, 후속 촉매 업그레이드 공정에서 코크스화 경향이 감소된다.
- [0270] 바람직하게는, 액화 바이오-프로판 조성물은: 최대 1500 중량-ppm, 바람직하게는 최대 1000 중량-ppm, 보다 바람직하게는 최대 800 중량-ppm, 훨씬 더 바람직하게는 최대 500 중량-ppm의 프로필렌을 포함한다.
- [0271] 본 발명에 따르면, 프로판 생성물은 프로필렌으로 탈수소화된다.
- [0272] 분획화 단계에서 수득된 수소는, 선택적으로 멤브레인 분리 단계의 투과물 스트림과 함께 수소화처리 단계(B)로 적어도 부분적으로 재순환될 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 고압 증류로부터 수득된 수소의 일부는, 수소를 필요로 하는 다른 공정으로 재순환될 수 있다.
- [0273] **멤브레인**
- [0274] 바람직한 멤브레인 분리 공정에 사용되는 멤브레인은, 수소를 선택적으로 투과시킨다는 점에서 수소 선택적이다. 다양한 수소 투과성 멤브레인이 당업계에 공지되어 있으며, 멤브레인 중 일부는: 가령, 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리아미드, 셀룰로오스 아세테이트, 제올라이트 또는 팔라듐과 같은 멤브레인 과학 분야에서 잘 알려진 중합체, 세라믹 또는 금속 재료를 기반으로 한다. 멤브레인은 임의의 적합한 모양 및 크기를 가질 수 있으며, 가령 예를 들어 나선형으로 감긴 멤브레인, 중공 섬유 멤브레인, 튜브 멤브레인 또는 판 멤브레인의 형태일 수 있다. 프로판에 비해 수소에 대한 실제의 선택성은, 멤브레인이 만들어지는 재료와, 각각 공급 측 및 투과 측의 온도 및 압력을 포함한 공정 조건에 따라 다르다.
- [0275] 멤브레인 물질 및 멤브레인 분리 조건은, 바람직하게는 프로판에 비해 수소에 대해 선택적인 멤브레인: 순수 성분 투과율(부피/부피)로 측정될 때, 5 이상, 예를 들어 10 이상, 20 이상, 30 이상, 50 이상, 또는 60 이상과 같이 프로판에 비해 수소에 대한 선택성을 나타내도록 선택된다.
- [0276] 일부 실시예에서, 공급 측 및 투과 측을 갖는 멤브레인이 제공되며, 멤브레인은 프로판보다 수소에 대해 선택적이다. 75 내지 90 몰%의 수소 및 5 내지 10 몰%의 프로판을 포함하는 미정제 기체 스트림이, 멤브레인의 공급

측을 가로질러 통과되어, 보유 기체 스트림 및 투과 기체 스트림을 생성한다. 보유 기체 스트림은 수소(40~60 몰%)는 고갈되고, 프로판(30~50 몰%)이 풍부하다. 투과 가스 스트림은 수소가 풍부하고(96 몰% 이상) 프로판이 고갈되어 있다(0.5 mol% 미만). 그 다음 보유물 스트림을 고압 증류에 적용하여, 압력으로부터 수소를 추가로 분리하면, 85 몰% 초과 조합된 수소가 회수된다.

[0277] 프로판의 탈수소화(dehydrogenation of propane)

[0278] 본 발명의 바이오 프로판 조성물은 탈수소화 단계를 거쳐 프로필렌 조성물을 제조할 수 있다.

[0279] 본 발명의 바이오 프로판 조성물은, 불순물 수준이 낮고, 특히 탈수소화 촉매 중독 불순물, 코크스 전구체 및 코크스 촉진 불순물이 소량만 함유되어 있기 때문에, 바이오 프로판 조성물은 탈수소화에 매우 적합하다.

[0280] 즉, 본 발명의 발명자들은, 코크스(coke)가 주로 중질(C3+) 및 황 함유 불순물에 의해 발생한다는 일반적인 이해(화석 기반 처리에서 파생됨)가 불완전하고, 바이오 기반 프로필렌 물질과 직접적으로 관련될 수 없음을 발견했다.

[0281] 보다 구체적으로, 본 발명자들은 놀랍게도, 일반적으로 수소처리된 바이오 물질에서 상당한 양으로 발생하는 CO 및 CO₂가 코킹을 유발할 수 있음을 발견하였다. 이론에 구속되는 것은 바람직하지 않지만, 이러한 불순물의 코크스화 경향은 예를 들어 CO₂ 및 C에 대한 CO의 불균형(disproportionation)에 의해 야기되는 반면, CO₂는 추가 처리 단계, 예컨대, 탈수소화의 조건 하에서 CO를 생성할 수 있다고 가정한다.

[0282] 또한, 황 함유 불순물의 제거는, 화석 프로판이 탈수소화되는 것으로 이미 알려져 있었지만, 본 발명자들은 황 함유 화합물 외에 CO 및 CO₂의 존재가 COS를 생성할 수 있음을 발견하였다. 이 불순물은 바이오 프로판 조성물에서 쉽게 분리될 수 없고, 따라서 조성물에 남아 있다. 즉, 위에서 언급한 바와 같이 일반적인 분획화 기술을 사용하여, 일반적으로 원래 물질의 COS의 90중량% 이상이 공통 분획화 단계에서 바이오 프로판 조성물 위로 운반된다. 따라서, 본 발명은 분획화 단계 이전의 수소처리 및 정제 공정에서 COS의 생성을 방지하고, COS의 제거를 촉진하기 위한 조치를 취한다.

[0283] 유사하게, 본 발명은 준금속 함유(구체적으로는, Si 함유) 불순물을 포함하는 금속 함유 불순물을 제거하기 위한 조치를 취하는데, 이는 이들 불순물도 코킹 경향을 촉진하는 것으로 간주되기 때문이다.

[0284] 따라서, 촉매 탈수소화 공정 및 다른 촉매 공정에 매우 적합한 공급물이 제공될 수 있다.

[0285] 탈수소화 과정에서, 바이오 프로판 조성물은 촉매와 접촉된다. 접촉은 고정 촉매층 시스템, 이동 촉매층 시스템, 유동층 시스템에서, 또는 배치-타입 동작, 예를 들어 교반 반응기에서 달성될 수 있다. 탈수소화 반응기는, 가열(heating)을 갖는 하나 이상의 개별 반응기 구역을 포함할 수 있다. 바이오-프로판 가스 조성물은 상향, 하향 또는 방사방향의 흐름 방식으로, 촉매(예를 들어, 촉매 복합체)와 접촉될 수 있다. 프로판은 촉매와 접촉할 때 액체 상, 혼합 기상-액체 상 또는 기체 상일 수 있다. 바람직하게는, 프로판은 증기 상이다.

[0286] 탈수소화 조건은 바람직하게는, 150℃ 내지 820℃의 온도, 0.1 내지 2530 kPa(절대)의 압력 및 약 0.01 내지 약 50h⁻¹의 액체 시간당 공간 속도를 포함한다.

[0287] 탈수소화는 보다 바람직하게는 540℃ 내지 650℃, 더욱 더 바람직하게는 560℃ 내지 630℃의 온도에서 수행된다.

[0288] 또한, 탈수소화는 0.4 내지 500 kPa(절대압)의 압력에서 보다 바람직하게 수행되고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 400 kPa의 압력에서 수행된다.

[0289] 추가로, 탈수소화는, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 25 h⁻¹과 같이 약 1 내지 약 30h⁻¹의 액체 시간당 공간 속도에서 수행되는 것이 보다 바람직하다.

[0290] 따라서 가장 바람직한 조건은 560℃ 내지 630℃의 온도, 0.5 내지 400 kPa의 압력 및 약 5 내지 약 25 h⁻¹의 액체 시간당 공간 속도이다.

[0291] 탈수소화 촉매(또는 촉매 복합체)는 높은 활성, 높은 선택성 및 우수한 안정성을 나타내야 한다. 바람직한 촉매 복합체는, VIII족 귀금속(들)(바람직하게는 Pt 및/또는 Pd) 및 고체 무기 캐리어를 포함한다. 이러한 촉매 복합체는 당업자에게 잘 알려져 있다. 다른 바람직한 촉매 복합체는, VIII족 귀금속(바람직하게는 Cr) 및 고체 무기 캐리어(carrier)를 포함한다. 특히 바람직한 촉매 복합체는, 알루미늄 촉매 상의 백금 및 알루미늄 촉매 상의

크롬을 포함한다. 예를 들어, US 2015/259265 A1 및 US 2003/191351 A1에 개시된 탈수소화 촉매(이 2개의 문서는 모두 참조로 포함됨)가 바람직하게 사용될 수 있다.

[0292] 탈수소화가 완료된 후, 적어도 하나의 바이오-프로필렌 조성물이 탈수소화 유출물로부터 회수된다. 바이오-프로필렌 조성물의 회수는, 건조 및/또는 분획화와 같은 통상적으로 알려진 임의의 수단을 사용하여 달성될 수 있다.

[0293] 바이오-프로필렌 **조성물**

[0294] "바이오-프로필렌 조성물"이라는 용어는 탈수소화 유출물(dehydrogenation effluent)로부터 회수된 생성물을 말하며, 용어 "탈수소화 유출물"은 탈수소화 단계 직후에 수득된 생성물을 의미한다. 본 명세서에 사용된 용어 "탈수소화 생성물"은 또한, 그 자체로 탈수소화 단계 직후에 수득된 탄화수소의 혼합물을 지칭할 수 있다.

[0295] 본 발명의 바이오 프로판 조성물은 매우 순수하기 때문에, 바이오 프로필렌 조성물 (및 실제로 이미 탈수소화 유출물)도 매우 순수하고, 실질적으로 유해한 불순물이 바이오 프로필렌 조성물로 이전(carried over)되지 않는다. 따라서, 바이오-프로필렌 조성물은, 가령 촉매 중합, 촉매 (부분) 산화, 촉매 C-C-커플링 반응 등과 같은 후속 촉매 공정에 특히 적합하다.

[0296] **바이오 프로필렌 조성물의 업그레이드 또는 사용**

[0297] 본 발명의 실시예로 얻거나 얻을 수 있는 바이오 프로필렌 조성물은, 통상적인 석유화학 및 중합체 산업을 위한 원료로서 특히 적합하다. 따라서 프로필렌은 생산 공정의 상당한 수정을 필요로 하지 않으면서, 알려진 부가가치 사슬에 추가될 수 있다.

[0298] 예를 들어, 바이오-프로필렌 조성물은 프로필렌의 유도체를 제공하도록 추가로 개질될 수 있다. 본 발명에 따라 제조될 수 있는 프로필렌 유도체는: 다른 것들 중에서도, 이소프로판올, 아크릴로니트릴, 프로필렌 옥사이드, 아크릴산, 알릴 클로라이드, 옥소알코올, 큐멘, 아세톤, 아크롤레인, 하이드로퀴논, 이소프로필페놀, 4-에틸펜텐-1, 알킬레이트, 부티르알데히드, 에틸렌-프로필렌 엘라스토머 및 이들의 유도체를 포함한다. 프로필렌 옥사이드 유도체는, 예를 들어 프로필렌 카보네이트, 알릴 알코올, 이소프로판올아민, 프로필렌 글리콜, 글리콜 에테르, 폴리에테르 폴리올, 폴리옥시프로필렌아민, 1,4-부탄디올, 및 이들의 유도체를 포함한다. 알릴 클로라이드 유도체는, 예를 들어 에피클로로히드린 및 에폭시 수지를 포함한다. 이소프로판올 유도체는, 예를 들어, 아세톤, 이소프로필 아세테이트, 이소포론, 메틸 메타크릴레이트 및 이들의 유도체를 포함한다. 부티르알데히드 유도체는, 예를 들어 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 이소부탄올, 이소부틸아세테이트, n-부탄올, n-부틸아세테이트, 에틸헥산을 및 이들의 유도체를 포함한다. 아크릴산 유도체는, 예를 들어 아크릴레이트 에스테르, 및 이들의 유도체를 포함한다.

[0299] 바이오-프로필렌 조성물 또는 프로필렌 유도체(들)는, 가령 중합과 같은 추가 공정을 거쳐, 가령 중합체와 같은 후속 생성물을 제공할 수 있다. 이러한 중합체의 예는, 폴리프로필렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 및 가령, 초흡수제와 같은 물-흡수성 중합체를 포함한다.

[0300] 본 발명의 바이오 프로필렌 조성물은, 매우 다양한 응용분야에서 및/또는 이러한 응용분야에 사용될 물질을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 응용분야에는, 예를 들어 소비자 전자 제품, 복합 재료, 자동차, 포장, 의료 장비, 농약, 냉각수, 신발류, 종이, 코팅, 접착제, 잉크, 의약품, 전기 및 전자 제품, 스포츠 장비, 일회용품, 페인트, 섬유, 슈퍼 흡수제, 건축 및 건설, 연료, 세제, 가구, 운동복, 용제, 가소제, 고옥탄가 가솔린, 합성 고무 및 향수가 있다.

[0301] 바이오 프로필렌 조성물 및/또는 이로부터 얻어지는 바이오 프로필렌 유도체는 추가로 중합 반응을 거쳐, 중합체(바이오 중합체)를 제공할 수 있다. 이하에서, "프로펜(propene)" 및 "프로펜 유도체"가 언급될 것이며, 이는 바이오-프로필렌 조성물, 바이오-프로필렌 조성물로부터 수득된 정제된(분리된) 바이오-프로필렌 및 조제, 정제 및/또는 분리된 품질의 바이오-프로필렌 유도체를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0302] **정제 및 중합**

[0303] 본 발명의 방법은, 프로필렌이 풍부한 탈수소화된 생성물(바이오-프로필렌 조성물)의 적어도 일부를, CO, CO₂ 또는 디엔/알킨 중 적어도 하나를 제거하기 위한 정제 처리에 적용하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 방법의 이점은 CO, CO₂ 및 디엔/알킨의 총량이 적고, 결과적으로 프로필렌이 풍부한 탈수소화된 생성물로부터 CO, CO₂, 디엔/알킨 또는 이들의 조합을 제거하는 부담이 감소된다는 것이다. 이것은 프로필렌이 풍부한 탈수소

화된 생성물의 적어도 일부가 중합 처리를 받는 실시예에서 특히 유리하다.

- [0304] 이전에 언급한 바와 같이, CO, CO₂ 및 디엔/알킨은 중합 촉매 독이므로, 중합 공정에서 바람직하지 않다. 중합 처리의 대상이 되는 탈수소화 생성물(바이오-프로필렌 조성물)의 일부로부터 CO, CO₂, 디엔/알킨, 또는 이들의 조합을 제거하는 부담은, 상당히 감소될 수 있고, 잠재적으로는 심지어 중복적일 수 있다. 그러나 실제로 중합 처리 대상이 되는 탈수소 생성물의 일부는, 일반적으로 예를 들어 예방 조치로서 또는 표준 절차에서 벗어나는 것을 피하기 위해, 먼저 정제 처리를 받는다. 어떤 경우든, 탈수소화 생성물에서 CO, CO₂ 및/또는 디엔/알킨 불순물의 양이 적을수록, CO, CO₂, 또는 디엔/알킨 중 적어도 하나를 제거하기 위한 정제 처리에 사용될 수 있는, 활성 물질, 예를 들어 흡수제, 흡착제, 반응물, 분자체 및/또는 정제 촉매의 수명이 증가되고, 활성 물질의 재생 빈도를 감소시킬 수 있다.
- [0305] 탈수소화 생성물의 적어도 일부가 적용될 수 있는 정제 처리는 CO, CO₂, 또는 디엔/알킨 중 적어도 하나를 제거하기에 적합한 임의의 정제 처리일 수 있다. 이러한 정제 처리의 예는, EP2679656A1, W02016023973, W02003048087 및 US2010331502A1에 기재되어 있으며, 이들 모두는 그 전문이 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0306] 정제 처리는, 탈수소화 생성물의 적어도 일부를, 활성 물질, 예컨대 흡수제, 흡착제, 정제 촉매, 반응물, 분자체, 또는 이들의 조합과 접촉시켜, CO, CO₂, 또는 디엔/알킨 중의 적어도 하나를 제거하는 것을 포함할 수 있다. 선택적으로, 정제 처리는, 분자 산소, 분자 수소, 또는 둘 모두의 존재 하에 탈수소화 생성물의 적어도 일부를 활성 물질과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 특정 실시예에서, 정제 처리는 활성 물질, 또는 활성 물질의 하나 이상의 층(bed)을 포함하는 하나 이상의 정제 트레인(purification train)을 통해 탈수소화 생성물의 적어도 일부를 통과시키는 것을 포함한다. 접촉은 단일 용기에서 수행될 수 있다. 선택적으로, 접촉은 바람직하게는 직렬로 연결된 다중 용기에서 수행될 수 있으며, 즉 정제될 탈수소화 생성물의 일부가 추가 정제를 위한 용기에서 다음 용기로 통과되도록 허용된다.
- [0307] 활성 물질은, 예를 들어 산화 구리 또는 산화 구리 촉매, 알루미늄나 상에 임의로 지지된 Pt, Pd, Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co 또는 Ni의 산화물, 알루미늄나 상에 임의로 지지된 Au/CeO₂, 제올라이트, 특히 유형 A 및/또는 유형 X 제올라이트, 알루미늄나 기반 흡수제 또는 촉매, 예를 들어 Selexsorb™ COS 또는 Selexord™ CD, 알루미늄나를 포함하는 분자체, 알루미늄노실리케이트, 알루미늄노포스페이트 또는 이들의 혼합물, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 활성 물질은, W0 03/048087 A1의 p. 11, 11. 12 - p. 12, 11. 3; p.12, 11. 18 - p. 15, 11. 29, 및/또는 p. 17, 11. 21 - p. 21, 11. 2에 기재된 흡착제 또는 흡착제들, 및/또는 W0 03/048087 A1의 p. 21, 11. 3 - p. 22 11. 26에 기재된 분자체 또는 분자체들을 포함할 수 있다. 활성 물질은 US 2010/0331502 A1의 단락 [0105] 내지 [0116]에 기재된 바와 같은 정제 촉매 또는 촉매들, 또는 US 2010/0331502 A1의 단락 [0117] 내지 [0119]에 기재된 바와 같은 분자체 또는 분자체들을 포함할 수 있다. 활성 물질은 W0 2016/023973 A1의 단락 [0061], [0062], [0063], 및/또는 [0064]에 기재된 바와 같은 정제 촉매 또는 촉매들을 포함할 수 있다.
- [0308] 정제 처리는 EP2679656A1의 단락 [0043] 내지 [0082]에 기재된 바와 같은 정제 처리일 수 있다. 정제 처리는 US2010/0331502A1의 단락 [0092] 내지 [0119], 및/또는 단락 [0126], 및/또는 실시예 2에 기재된 바와 같은 정제 처리일 수 있다. 정제 처리는 W02016/023973A1의 단락 [0056] 내지 [0067]에 기재된 바와 같은 정제 처리일 수 있다. 정제 처리는 W003/048087A1의 p. 11, 11. 12 - p. 15, 11. 29, 및/또는 p. 16, 11. 1 - p. 21, 11. 2, 및/또는 p.23, 11. 14 - p. 24, 11. 13, 및/또는 Example 1 및/또는 Example 2에 기재된 바와 같은 정제 처리일 수 있다.
- [0309] 전형적으로 불순물은 정제 처리 중에 활성 물질을 비활성화하거나 오염시킨다. 따라서, 활성 물질은, 그의 정제 활성을 적어도 부분적으로 회복하기 위해 재생될 수 있다. 활성 물질을 재활성화하기에 적합한 임의의 재생 공정이 사용될 수 있다. 예를 들어, 활성 물질은 W02016/023973A1의 단락들 p. 12, 11. 3-10, 또는 EP2679656A1의 단락들 [0108] 내지 [0118], 또는 W003/048087A1의 p. 24, 11. 14 - p. 25 11. 32에 기재된 바와 같이 재생될 수 있다. 예를 들어, CuO 촉매는 CuO 촉매를 H₂와 접촉시킴으로써 재생될 수 있다. CuO₂ 촉매는 CuO₂ 촉매를 분자 산소와 접촉시킴으로써 재생될 수 있다. 제올라이트 분자체는, 열을 가하고 제올라이트 분자체를, 가령 질소 흐름과 같은 불활성 기체 흐름과 접촉시킴으로써 재생될 수 있다.
- [0310] 정제 처리는, i) 탈수소화 생성물의 적어도 일부를 CuO 촉매와 접촉시켜 산소를 제거하는 단계, ii) 탈수소화 생성물의 적어도 일부를 H₂와 접촉시켜 디엔/알킨을 수소화에 의해 제거하는 단계, iii) 산화에 의해 CO를 제거

하기 위해 탈수소화 생성물의 적어도 일부를 CuO_2 촉매와 접촉시키는 단계, 또는 iv) 탈수소화 생성물의 적어도 일부를 제올라이트 분자체와 접촉시켜 CO_2 를 제거하는 단계 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다. 선택적으로, 정제 처리는, 가령 탈수소화 생성물의 적어도 일부를 가령, SelexorbTM과 같은 활성화된 알루미나 촉매와 접촉시켜 COS , H_2S 또는 CS_2 중 적어도 하나와 같은 2차 불순물을 제거하는 것을 포함할 수 있다.

[0311] 본 발명의 방법은, 탈수소화 생성물의 적어도 일부를 중합 처리하여 중합체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 중합 처리된 탈수소화 생성물의 일부는, 탈수소화 공정으로부터 직접, 또는 이전 섹션에서 설명한 정제 처리로부터 얻을 수 있다. 선택적으로, 중합 처리를 거친 탈수소 생성물의 일부는, 부분적으로 이전 섹션에서 설명된 정제 처리를 거칠 수 있고, 부분적으로는 탈수소 공정에서 직접 얻을 수 있다.

[0312] 앞서 언급한 바와 같이, 제조 또는 탈수소화 단계에서 형성된 탈수소화 생성물 내의 소량의 CO , CO_2 및 디엔/알킨으로 인해, 탈수소화 생성물 또는 이의 일부를 중합 전에 정제 처리하는 것은 중복적일 수 있다. 결과적으로, 본 발명의 방법은 탈수소화 생성물의 프로필렌 분획(즉, 바이오-프로필렌 조성물)을 중합 처리하여 추가 정제 없이 폴리프로필렌을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0313] 중합 처리는: 용액 중합, 기상 유동층 중합, 슬러리상 중합, 가령 벌크 중합, 고압 중합, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 중합 처리는, 하나 이상의 중합 반응기에서 수행될 수 있다. 하나 이상의 중합 반응기 각각은 다중 중합 구역을 포함할 수 있다. 중합 구역에 공급되는 공급물의 조성은 구역마다 다를 수 있다.

[0314] 예를 들어, 탈수소화 생성물의 상이한 부분이 상이한 구역들에 공급될 수 있고, 공단량체(comonomer)는 선택적으로 하나 이상의 중합 구역에 공급될 수 있다. 중합 구역에 공급되는 공단량체는, 상이한 중합 구역에 대하여 상이한 공단량체일 수 있다. 중합 반응기는, 예를 들어 연속 교반 탱크 유형 반응기, 기체상 유동층 반응기와 같은 유동층 유형 반응기, 또는 수평 또는 수직 구성의 교반 기상 유형 반응기일 수 있다.

[0315] 바람직하게는, 중합 처리는 촉매 중합이다. 중합 처리는, 선택적으로 분자 수소의 존재 하에 탈수소화 생성물의 적어도 일부를 중합 촉매와 접촉시켜 중합체를 형성하는 것을 구체적으로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 접촉은 하나 이상의 중합 반응기에서 수행된다.

[0316] 중합 처리가 촉매 중합 처리인 실시예에서, 형성된 중합체의 분자량은, 예를 들어 사용되는 중합 촉매(들)에 따라, 중합 처리에서의 수소의 존재에 의해 또는 반응 온도를 제어함으로써 조절될 수 있다. 중합 처리가 촉매 중합 처리인 실시예에서, 다분산성(polydispersity)은 바람직하게는 주로 사용된 촉매에 의해 제어된다. 중합 처리는, 모노모달, 바이모달 또는 멀티모달 분자량 분포를 갖는 중합체를 형성하는 중합 처리일 수 있다. 바이모달성(bimodality) 또는 멀티모달성(multimodality)은, 하나의 반응 매질(즉, 하나의 반응기 또는 중합 구역)에서 이작용성(bi-functional) 촉매 시스템을 사용하거나, 일반적인 촉매(즉, 비-작용성)를 사용하지만, 가변 반응 매질(즉, 다중 중합 구역 또는 공급물이 다른 다중 중합 반응기)를 사용하여 달성될 수 있다. 가령, 극성, 불포화 함량, 및/또는 다분산성과 같은 중합 처리에서 형성된 중합체의 다른 특성은, 반응 온도, 압력 및 체류 시간을 제어하거나, 미리 결정된 유형 및 분량의 공단량체 및/또는 이성질체(termonomers)를 미리 결정된 위치에, 예를 들어 중합 반응기(들)에 선택적으로 포함된 중합 구역 중 하나 이상에, 주입함으로써 제어될 수 있다.

[0317] 선택적으로, 중합 처리에서 형성된 중합체의 밀도, 탄성 계수 및 다른 특성은, 공단량체 또는 다중 단량체의 조합, 예를 들어 에틸렌(폴리프로필렌 생산에서), 프로필렌(폴리에틸렌 생산에서), 1-부텐, 1-헥센(또한, (1,5-헥사디엔), 1-옥탄(또한, 1,7-옥타디엔) 및 1-데센(또한, 1,9-옥타디엔) 또는 더 높은 알파 올레핀이나 알파-오메가 디엔 중의 적어도 하나를 중합 처리에 도입함으로써 제어될 수 있다.

[0318] 특정 실시예에서, 중합 처리는, 가령 프로판, 프로펜 또는 헥산과 같은 희석제 내에 탈수소화 생성물의 적어도 일부를, 분자 수소 및 임의로 공단량체와 함께 용해시켜서, 용액을 형성하는 것과, 용액을 촉매와 접촉시켜 중합체를 형성하는 것을 포함하는 슬러리 중합 처리일 수 있다.

[0319] 중합 처리는, EP2679656A1의 단락 [0090] 내지 [0097]에 기재된 바와 같은 중합 처리일 수 있다. 중합 처리는, US2010/0331502A1의 단락 [0050] 내지 [0066], 및/또는 단락 [0123] 내지 [0125], 및/또는 실시예 3에 기재된 바와 같은 중합 처리일 수 있다. 중합 처리는, W02016/023973의 단락 [0006] 내지 [0020] 및/또는 단락 [0024] 내지 [0043]에 설명된 중합 처리일 수 있다. 방법은 US2010/0331502A1의 단락 [0092] 내지 [0119]에 기재된 바와 같은 정제 처리 및 중합 처리의 조합을 포함할 수 있다. 따라서, 폴리프로필렌(PP), 또는 이의 공중합체 또는 삼원공중합체가 중합 처리에서 형성된다. 가령, 단독중합체, 고결정성 단독중합체, 랜덤 공중합체, 충격 공중합체, 블록 공중합체, 헤테로-상 공중합체 또는 이들의 조합과 같은 다양한 밀도 범위 및 생성물 분류의 폴리

프로필렌이 프로필렌 분획의 중합 처리에서 형성될 수 있다. 유사하게, W09924478 A1, W09924479 A1 또는 W00068315A1에 언급된 공정 조건 및 촉매가 본 발명에서 사용될 수 있다.

- [0320] 촉매 중합을 위한 중합 촉매의 예는, 알루미늄 알킬 화합물, 예를 들어 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 메틸알루미늄옥산(MAO) 또는 트리-n-헥실알루미늄을 조촉매 활성화제로 활용하여, 가령 티타늄 또는 티타늄 테트라클로라이드와 같은 촉매 상의 티타늄 또는 바나듐 사이트를 활성화시키는 지글러-유형 촉매(Ziegler type catalysts)이다. 알루미늄 알킬 화합물은 반응 매질에서 중합 독들(poisons)의 제거제로서 추가로 사용될 수 있다.
- [0321] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 바람직한 중합 촉매는 또한, EP0591224, EP1028985에 언급된 것들이며, 이 문헌들은 그 전체가 참고로 본 명세서에 포함된다.
- [0322] 촉매 중합을 위한 중합 촉매는, 공정에서 원하거나 요구되는 경우 지원될 수 있다. 지지체 물질은, 활성 부위 및 선택적으로 벤조에이트, 프탈레이트, 디에테르 또는 숙시네이트와 같은 내부 공여체(internal donors)가 합침될 수 있는, 이염화마그네슘 또는 실리카 지지체일 수 있다. 추가로, 가령, 에틸 p-에톡시벤조에이트(PEEB), 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPMS), 디이소프로필디메톡시실란(DIPS), 디이소부틸디메톡시실란, 시클로헥실디메톡시메틸실란(CHMMS), 디시클로펜틸디메톡시실란(DPMS) 또는 $\text{Me}(\text{EtO})_3\text{Si}$, $\text{Ph}(\text{EtO})_3\text{Si}$, $\text{Ph}_2(\text{MeO})_2\text{Si}$, $\text{Ph}_2(\text{EtO})_2\text{Si}$, $\text{Ph}(\text{EtO})_3\text{Si}$ 와 같은 알콕시실란과 같은 외부 공여체가 중합 처리에 첨가될 수 있다.
- [0323] 특정 실시예에서, 중합 촉매는: 입체 개질제, 가령, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 이소부틸이소프로필디메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, 이소부틸메틸디메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라메톡시실란, 이소부틸트리에톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란 및/또는 시클로헥실메틸디메톡시실란일 수 있다.
- [0324] 촉매 중합을 위한 중합 촉매의 추가 예는, 가령, 카민스키(Kaminsky) 유형, 조합 유형, 구속-기하학 유형(constrained-geometry type) 및 후기 전이 금속 촉매 유형과 같은 다양한 유형이 있는, 소위 단일 사이트 촉매 시스템이다.
- [0325] 중합 촉매는, 지르코늄, 티타늄 또는 하프늄의 메탈로센 착물(complex)을 함유할 수 있으며, 이는 일반적으로 2 개의 시클로펜타디에닐 고리 또는 시클로펜타디에닐에 대한 모노로발 등가물, 및 퍼플루오르화 붕소-방향족 화합물, 유기알루미늄 화합물 또는 메틸알루미늄옥산 중 하나를 포함하며, 여기서 고리들은 선형 및 순환형(cyclic)의 다양한 알킬 치환체를 함유한다. 상기 고리(rings)는 가교 그룹(bridging group)에 의해 함께 연결될 수 있다. 대안적으로, 중합 촉매는, 티타늄 또는 지르코늄의 모노시클로펜타디에닐 유도체를 함유할 수 있으며, 시클로펜타디에닐 고리의 탄소 원자 중 하나는 가교(bridge)에 의해 금속 원자에 추가로 연결되어 있다. 중합 촉매에 포함될 수 있는 이러한 착물(complexes)은, 전형적으로 상기 착물을 메틸알루미늄옥산과 반응시키거나, 비배위 음이온과 이온성 착물을 형성함으로써 중합 촉매로 전환된다. 가령, 시클로펜타디에닐 4족 케티미드 착물(cyclopentadienyl group 4 ketimide complexes), 시클로펜타디에닐 4군 실록실 착물 및/또는 비-시클로펜타디에닐 4족 포스핀이미드 착물과 같은 다른 착물이, 중합 촉매를 형성하기 위해 선택적으로 사용될 수 있다.
- [0326] 촉매 중합을 위한 중합 촉매의 추가 유형은, 가령 실리카, 알루미늄, 티타니아, 알루미늄오포스페이트 또는 조합들과 같은 고표면적, 넓은 기공 산화물 캐리어에 지지된 6가 크롬(hexavalent chromium)을 포함할 수 있고, 크롬 산화물 및 실리콘 산화물($\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$)의 혼합물이 활성 사이트를 생성하는데 사용될 수 있는, 필립스 유형 촉매(Phillips type catalysts)이다.
- [0327] 중합 촉매는 EP2679656A1의 단락 [0098] 내지 [0107]에 기재된 바와 같은 중합 촉매일 수 있다. 중합 촉매는 US2010/0331502A1의 단락 [0067] 내지 [0091], 및/또는 실시예 1에 기재된 바와 같은 중합 촉매일 수 있다. 중합 촉매는 W02016/023973A1의 단락 [0045] 내지 [0055]에 기재된 바와 같은 중합 촉매일 수 있다.
- [0328] 가령, 분자량, 분자량 분포, 장쇄 분지 함량, 밀도, 점도, 결정도, 무정형 함량, 전단 담화 거동(shear thinning behaviour), 다른 유변학적 파라미터, 가령 공단량체 분포 폭 지수(CDBI)와 같은 조성 분포 지수, 공단량체분포상수(CDC), 열안정성, 용융 온도, 결정화 온도, 용융유량(MFR) 등과 같은, 촉매 중합 처리에서 형성된 중합체의 특성들은, 촉매 유형 또는 촉매 유형의 선택(하이브리드 버전이 사용 가능하고, 하나 이상의 반응기에 둘 이상의 상이한 촉매들을 공급하는게 가능하기 때문임), 공단량체 유형, 공단량체 함량, 추가 단량체(들) 및 이들의 유형 및 양(들)에 대한 선택에 의해 영향을 받을 수 있다.
- [0329] 중합 공정 후에, 형성된 중합체는 중합체 물질을 형성하도록 추가로 개질될 수 있다. 형성된 중합체는, 추가 성

분이 선택적으로 첨가되는 하나 이상의 압출 또는 배합 단계를 통해 개질될 수 있다. 이러한 추가 성분은, 예를 들어 안정화 첨가제, 플라스틱머 또는 엘라스토머와 같은 충격 개질제, 일반적인 다른 블렌드 성분, 가령, 활석(talcs), 유리 섬유, 탄소 섬유, 나노클레이 또는 다른 나노물질과 같은 충전제, 카본 블랙, 핵제(nucleating agents)(이는 또한, 중합 처리 또는 중합 촉매의 제조 동안에서 현장에서 추가가 가능함), UV 안정화제, 안료, 가교제 또는 유기 과산화물과 같은 열분해제, 스테아르산칼슘과 같은 산 제거제, 플루오로중합체와 같은 중합체 가공 보조제이다. 가령, 실란 및/또는 말레산 무수물과 같은 추가 공단량체 또는 작용기는, 반응성 압출을 통한 중합 처리 후에 형성된 중합체에 선택적으로 첨가될 수 있다. 형성된 중합체는, 중합 처리 후에, 전환 동안에 추가 처리 단계를 거칠 수 있다. 이러한 선택적 개질(modification)을 통해, 전체 스펙트럼의 화석 기반 중합체 물질, 특히 PE 및/또는 PP 재료, 및 이러한 중합체 물질에서 파생된 다른 물질 및 제품의 적어도 부분적으로 바이오-기반의(재생가능한) 버전을 생산할 수 있다.

[0330] 중합 처리에서 형성된 중합체, 또는 위에서 설명한 대로 형성된 중합체에서 파생된 중합체 물질은: 필름, 시트, 섬유, 파이프, 프로파일, 와이어 및 케이블용 압출 공정, 사출 성형 공정, 핫멜트 방사, 중공 성형 또는 압출 중공 성형 공정, 회전 성형 공정, 용융 코팅, 캘린더링, 압축, 화학 및/또는 물리적 발포 공정 또는 다른 공정들에 의해 최종 부품 또는 제품으로 전환되거나 형성될 수 있다. 중합 처리에서 형성된 중합체에서 파생된 중합체 물질은, 이러한 전환 공정에서 화석 기반 중합체 물질에 대한 직접적인 대체물로 사용될 수 있다. 중합 처리에서 형성된 중합체로부터 유도된 중합체 물질은, 선택적으로 다른 유형의 중합체, 충전제, 첨가제 또는 이들의 조합과 블렌딩될 수 있고, 선택적으로 가령, 다른 중합체 재료, 예컨대 화석 기반의 폴리프로필렌, 폴리염화비닐리덴, 폴리에스터, 에틸렌비닐알코올, 알루미늄 등을 갖는 복합 재료 또는 다층 구조 내에 포함될 수 있다.

[0331] 전술한 최종 부품 또는 제품은, 다양한 응용분야에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 최종 부품 또는 제품은: 식품 및 비식품 포장, 연성 포장, 열 밀봉, 얇은 벽 포장, 투명 포장, 위험물의 포장, 세제 및 퍼스널 케어용 포장, 계면활성제 포장 등을 비롯한 포장 용도로 사용될 수 있다. 상기 최종 부품 또는 제품은, 가령, 캡 및 마개, 장난감, 병, 물뿌리개, 백색 가전 및 가전제품, 엔지니어링 부품, 상자, 카트리지, 레저 제품, 가정용품, 패널 및 프로필, 뚜껑, 신발 안창, 파이프 클램프, 자동차 부츠/트렁크 라이닝, 브러시, 코르크, 잉크 카트리지, 오리발, 브러시, 천공기용 수집 트레이, 밀봉재, 핸드 그립, 정원용 가구, 가정용품, 얇은-벽의 사출 성형 부품, 공동-사출 성형 부품, 식품 용기, 재사용 가능한 용기, 수화물, 아이스크림 용기, 유제품 용기, 음료 컵, 고충격 용기, 고강성 용기, DVD 상자 등과 같은 소비재 응용분야에 사용될 수 있다. 상기 최종 부품 또는 제품은: 외부, 내부를 위한 부품 및 어셈블리, 보닛 아래, 범퍼, 차체 패널, 트림, 페시아, 대시보드, 도어 클래딩, 공조 또는 냉각 시스템, 흡기 매니폴드 또는 배터리 케이스, 계기판 또는 소프트 터치 컨트롤용 부품 및 어셈블리, 에어백 커버, 루프 필러 몰딩, 후드 벨트 또는 호스, 웨더 스트립, 진동 방지 시스템, 로커 패널 또는 측면 몰딩, 계기판, 구조 부품 등과 같은 자동차 응용분야에서 사용될 수 있다. 상기 최종 부품 또는 제품은, 가령 AC 또는 DC, 데이터 또는 통신 케이블 또는 재킷, 건물 전선 또는 케이블, 자동차 전선 또는 케이블, 태양광 인캡슐런트 등의 초고압, 고압 및 고압 에너지 전송 및 분배를 위한 절연체, 재킷 또는 반도체 물질 등과 같은 와이어 및 케이블 응용분야에 사용될 수 있다. 상기 최종 부품 또는 제품은, 가령 다층 파이프, 압력 파이프, 가스 파이프, 음용수 파이프, 산업용 파이프, 폐수 또는 하수 파이프, 사내 배관 또는 난방, 단층 또는 다층 욕상 또는 해양 석유 또는 가스 파이프라인 코팅, 모래가 없는 침구용 압력 파이프, 굴착 없는 설치 파이프, 라이닝 및 리라이닝(relinings), 골판지 산업용 파이프, 피팅, 기계 조인트 압축 피팅, 태양열 흡수기 등과 같은 파이프 응용분야에 사용될 수 있다. 상기 최종 부품 또는 제품은, 가령 고하중 백, 라이너(liners), 쓰레기 자루(refuse sacks), 캐리어 백, 농업용 필름, 건축 또는 건설용 필름, 고하중 수축 필름, 대조 수축 필름, 미세 수축 필름, 식품 포장 FFS(Fill Form Seal) 필름 또는 백, 포장 필름 위생 용품, 냉동고 필름, 위생 필름, 엠보싱 이형 필름, 라미네이션 필름, 라벨 필름, 클링 필름, 표면 보호 필름, 밀봉 층, 시리얼 포장, 실리콘 코팅 필름, 스트레치 후드 등과 같은 필름 응용분야에 사용될 수 있다. 상기 최종 부품이나 제품은, 가령 부직포 또는 기술 섬유, 연속 필라멘트, 필라멘트 얀, 라피아, 테이프, 스트래핑 네트, 벌크 섬유 등과 같은 섬유 응용분야에 사용될 수 있다. 상기 최종 부품이나 제품이 사용될 수 있는 다른 활용들은, 예컨대 압출 코팅, 핫멜트 접착제, 타이-레이어(tie-layer) 접착제, 의료 응용분야, 루핑(roofing) 및 앰프(amp); 방수 멤브레인, 카페트, 고무 처리된 표면, 인조 잔디, 마스터배치(masterbatches) 및 컴파운드용 기본 수지를 위해 사용될 수 있다.

[0332] 실시예

[0333] 바이오-기반의 신선한 공급물

[0334] 약 40 중량%의 포화 C16 지방산, 약 50 중량%의 불포화 C18 지방산을 함유하고, 약 10 중량%의 글리세롤 균등 함량을 갖는 식물성 및 동물성 오일의 혼합물을 포함하는 트리글리세리드 공급물은 우선, 표백에 의해, 원소 불

순문들을 제거하도록 전처리되었다. 이후, 전처리된 원료 스트림(바이오-기반의 신선한 공급 물질)은 회석되었다. 회석된 혼합물은, 하기에 명시된 조건들 하에서 수소처리 유출물을 생성하도록 수소탈산소화(HDO)를 통해 처리되었다. 수소처리 유출물은, 바이오-프로판 조성물과, 디젤 범위의 파라핀계 탄화수소를 제공하기 위해, 분리 및 정제되었다.

[0335] 표백(bleaching)

[0336] 바이오-재생가능 오일/지방 물질은, 기존의 표백 프로토콜(protocol)을 사용하여 표백되었다. 예열된 바이오-재생가능 오일/지방 물질에 구연산 2000ppm, 물 0.2 중량%, 및 표백토(bleaching earth) 1 중량%를 첨가한 이후, 80℃에서 20분간 혼합하고, 감압(reduced pressure)을 사용하여 탈수하고, 이후 필터링하였다. 표백된 바이오-재생가능 오일/지방 물질의 불순물 수준은 하기의 표에 제시되어 있다.

불순물	mg/kg
알루미늄	0.01
칼슘	0.06
철	0.1
마그네슘	0.02
니켈	0.01
인	0.8
나트륨	0.1
질소	36

[0337]

[0338] 수소탈산소화 - 단계(B)

[0339] 표백된 바이오 재생가능 오일/지방 물질은, 바이오-기반 파라핀계 탄화수소 5 w-부(part)를, 표백된 바이오-재생가능 오일/지방 물질 1w-부로 혼합함으로써 회석하여, 수소처리 공급물을 형성하였으며, 이 수소처리 공급물은 20 내지 100 중량-ppm의 황(원소 S로 계산됨)을 함유하도록 DMDS(디메틸 디설파이드)로 조정되었고, 285℃의 온도, 약 50bar의 H₂ 압력, 및 약 0.5 내지 1g/g·h⁻¹의 공간 속도에서, 황화 금속 촉매를 사용하여 수소탈산소화된다. HDO 유출물은, HDO 반응기 압력에서 약 40℃의 온도로 기체 스트림 및 액체 스트림으로 분리되고, 물이 액체 스트림으로부터 분리 및 폐기되어서 파라핀계 탄화수소가 수득되었다.

[0340] 액체 스트림의 이성질체화 및 분획화

[0341] 파라핀계 탄화수소는, 통상적인 백금계 이성질체화 촉매 및 통상적인 공정 조건을 사용하여 수소이성질체화되었다. 수득된 이소파라핀계 탄화수소 물질을 분획화하였다. 자동차 디젤 연료에 대한 EN 590 요구사항을 충족하는 디젤 범위의 탄화수소 물질이, 바이오-기반 신선한 공급 물질의 약 83 중량%에 해당하는 양으로 회수되었다.

[0342] 가스 스트림의 정제 - 단계 (D)

[0343] 프로판이 풍부한 가스 스트림은 우선 하기의 조건들 하에서 아민 세척(amine wash)(단계 (D))을 거쳤다.

[0344] - 아민 흐름 대 가스 흐름, 사워 가스(sour gas) 톤당 5.8 t/h의 아민 용액,

[0345] - 아민 수용액은, 흡수기(absorber)에서 CO₂ 흡수를 향상시키도록 400 ppm의 피페라진을 함유하는, 50 중량%의

메틸 디에틸 아민(methyl diethyl amine; MDEA)임,

- 4 MPa의 처리 압력,

- 가스 유입 온도: 약 40° C, 아민 유입 온도: 약 60° C.

발생된 스위트 가스(sweet gas)를 수소 선택성 멤브레인을 가로질러 통과시켰다(단계 (E)). 이후 프로판이 풍부한 잔류물(retentate)을, 30 barg의 상승된 압력 및 50° C에서 프로판 생성물을 분리하기 이전에, 물일 제거하기 위해 건조(단계 (E))하여 프로판 공급물을 제공하며, 이는 후속적으로 액체 형태로 압축되었다.

바이오 기반의 신선한 공급에서 정제된 바이오 프로판에 도달하는 상술한 절차는, 글리세롤 등가 함량, 공급되는 황의 수준, H₂O 온도 및 H₂ 압력, 분리 및 정제 파라미터를 포함하는, 공급물 조성을 변경하면서 여러 번 반복되었으며, 이들 각각은 본 발명의 방법에 따라 작동되었고, 원하는 특성을 갖는 바이오 프로판 조성물을 수득하였다.

생성된 바이오 프로판 조성물의 평균 분석(mean analysis) 결과는, 하기의 표 A 뿐만 아니라, 하기의 탈수소화 시험에 사용된, 본 발명의 바이오 프로판 샘플에도 보여진다.

표 A: 바이오-프로판 조성물의 평균 분석 결과

속성	단위	방법	평균	탈수소화 테스트에 사용된 바이오-프로판 샘플
C5+중질	중량 %	UOP539	0.34	0.54
CO ₂	중량 %	UOP539	0.07	<0.05
CO	중량 %	UOP539	<0.05	<0.05
밀도	kg/m ³	ENISO8973	507	508
프로판	중량 %	UOP539	96.5	95.6
황	mg/kg	ASTMD6667	1.72	2.00
불포화 탄화수소	중량 %	UOP539	<0.1	<0.05
증기압 (40°C)	kPa	ENISO8973	1390	1380

촉매 탈수소화

탈수소화 테스트에 사용된 프로판 샘플은, 표준 화석 프로판 조성물, 기준 바이오-프로판 조성물, 및 본 발명에 따른 바이오-프로판 조성물을 포함하였다. 본 발명에 따른 바이오-프로판 조성물은 상기 절차를 사용하여 제조되었다. 기준 바이오-프로판 조성물은, 유사한 절차를 사용하여 제조된 바이오-프로판을 대표하지만, 더 낮은 글리세롤 등가 함량을 갖는 바이오 재생가능한 오일/지방 물질로부터 시작하여, H₂O 단계에서 탈탄수화물-선택 조건(더 높은 온도, 더 낮은 H₂ 압력을 포함함)을 사용하였다.

당업계에 공지된 Sn-개질된 Pt 촉매(가령, US 2003/0191351 A1에 따라 제조된 것)를 탈수소화 실험들에 사용하였다. 대안적으로, 예를 들어 US 2015/259265 A1에 따라 제조된 바와 같은, Cr 기반의 촉매가 사용될 수 있다.

실험들은, 내부 직경이 2.66cm이고, 열전대 포켓(thermocouple pocket)의 직경 4 mm인, 석영 고정층 반응기(quartz fixed bed reactor)에서 수행되었다. 반응기를 3-구역 퍼니스(three-zone furnace)에 넣고, 반응기 전후의 라인(line)과 바이패스 라인을 200°C로 가열하였다. 바이오-프로판 조성물은, 내부 표준으로서 추가 5 부피%의 N₂가 있는 시스템으로, 질량 유량 컨트롤러를 통해 가스 실린더에서 공급되었다. 액체 공급을 위해 가스

실린더를 N₂로 가압하고, 질량 유량 컨트롤러 또는 HPLC 펌프로 펌핑하였다.

- [0357] 촉매를 촉매 질량의 5배의 SiC로 희석하였다(예를 들어, 촉매 5 g의 경우 SiC 25g). 2cm의 SiC 층이, 19 g의 SiC 질량에 해당하는 촉매층의 상단에 추가되었다.
- [0358] 다음의 절차가 사용되었다.
- [0359] 1. 2시간 동안 N₂ 중의 50%의 H₂를 사용하여 550° C에서 촉매 시스템을 환원함
- [0360] 2. N₂ 세척(flush), 및 오븐 온도를 575° C의 반응 온도로 변경함
- [0361] 3. 575° C에서 30분 동안 반응시킴
- [0362] 4. N₂ 세척, 및 오븐을 최소 30분 동안 600° C의 재생 온도로 변경함
- [0363] 5. 600° C에서 15분 동안 N₂ 중의 1.5%의 O₂로 재생함
- [0364] 6. N₂ 세척 및 최소 15분 동안 오븐 T를 변경함
- [0365] 제1 실행(dehy_1)과 최종 실행(dehy_4) 사이의 촉매 비활성화를 평가하기 위해 3 내지 6의 단계들을 4회 반복했다. 전체 실험은, 표준 편차를 제공하기 위해 설정당 3회 반복되었다. 그 결과를 하기의 표 C에 나타내었다.
- [0366] 탈수소화 반응기에 대한 프로판이 풍부한 공급물의 조성은 다음과 같이 분석되었다:
- [0367] ● 희가스(noble gases)는 마이크로-GC에서 측정되었다. Varian CP-4900, TCD, 채널 1(H₂, N₂, CH₄, CO): 105° C, 캐리어 가스 Ar, 컬럼 MS5A, 채널 2(CO₂, C₂H₄, C₂H₆): 80° C, 캐리어 가스 He, 컬럼 PPU, 채널 3(C3 및 C4 화합물): 80° C, 캐리어 가스 He, 컬럼 Al₂O₃.
- [0368] ● 다음과 같은 GC의 탄화수소 조성: Shimadzu GC2010 Plus, FID, 컬럼 Rt-Alumina BOND/MAPD, 프로그램, 캐리어 가스 He, 프로그램: 70° C 2분 - 4° C/분 - 140° C - 10° C/분 - 230° C 9분
- [0369] ● 다음과 같은 장비의 황 화합물: Agilent 7890B, FPD, 컬럼 GS Gaspro, 캐리어 가스 He, 프로그램: 100° C 2.5분 - 15° C/분 - 220° C 15분.
- [0370] GC 결과를 기반으로, 하기의 수학적식들을 사용하여, 몰 유량(molar flows) 및 원소 수지(elemental balance)를 계산하였다.

$$Q_{out} = \frac{Q_{in} * x_{N_2, in}}{x_{N_2, out}}$$

$$n_i = \frac{Q * x_i}{V_m}$$

$$X_{propane} = \frac{n_{propane, in} - n_{propane, out}}{n_{propane, in}} * 100$$

$$Y_i = \frac{n_i}{n_{i, in}}$$

- [0371]
- [0372] 여기서 Q는, 총 부피 유량(mol/dm³)이고, x_i는 micro-GC로 측정된 화합물 i의 부피 분율(volume fraction)이고, V_m은 기체의 몰 부피(dm³/mol)이고, n_i는 화합물 i(mol/min)의 몰 유량(molar flow)이며, X_i는 전환율이고 Y_i는 수율이다.
- [0373] 재생으로 생성된 탄소의 양은, 가스 분석기 결과를 기반으로 계산되었으며, CO₂의 농도는 하기의 수학적식에 따라, 탄소 흐름에 대해 계산되었다.

$$\dot{m}_{C, t} = \frac{(x_{CO_2, t} - x_{CO_2, 0}) * Q * M_C}{V_m}$$

[0374]

[0375] 이후, 측정 시간격 동안 탄소 흐름을 합산했다.

[0376]

[0377] 반응기로의 공급물은, 실험을 시작하기 전에 항상 분석되었다. 또한, GC/FID를 사용하여, 소량의 탄화수소 화합물에 대해 공급원료를 별도로 분석했다. 모든 분석에서 프로판 농도는, 100 %에서 다른 화합물을 감소시켜 계산되었다. 영구적인 가스는 μ -GC로 분석되었다.

[0378]

표 B. 화석 프로판, 기준 바이오-프로판 및 본 발명의 바이오-프로판의 조성

	화석 프로판	기준 바이오-프로판	본 발명의 바이오-프로판
GC/FID를 이용한 미량 탄화수소 분석			
황 (mg/kg)	18	0	0
C4's (vol ppm)	27845	7804	10231
C5 + (vol ppm)	7	104	3076
불포화체 (vol ppm)	1895	459	486
디엔/알킨 (vol ppm)	2	0	0
GC로 측정된 유입구에서의 탄화수소 조성			
CH4 (vol-%)	0 ± 0	1.74 ± 0.26	0.06 ± 0.05
CO (vol-%)	0 ± 0	0.26 ± 0.06	0 ± 0
CO2 (vol-%)	0 ± 0	0.54 ± 0.03	0.06 ± 0.03
C2H6 (vol-%)	0.71 ± 0.18	4.84 ± 0.04	1.56 ± 0.25
C2H4 (vol-%)	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
H2 (vol-%)	0 ± 0	0.86 ± 0.33	0.01 ± 0
iC4H10 (vol-%)	2.63 ± 0.19	0.36 ± 0.01	1.04 ± 0.11
nC4H10 (vol-%)	0.33 ± 0.08	0.35 ± 0.01	1.29 ± 0.05
N2 (vol-%, 내부 표준)	6.95 ± 0.44	8.93 ± 0.75	7.28 ± 0.67
O2 (vol-%)	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.02	0.01 ± 0.01
C3H8 (vol-%)	88.74 ± 0.62	82.05 ± 1.56	88.69 ± 0.69
C3H6 (vol-%)	0.33 ± 0.05	0 ± 0	0 ± 0.01

[0379]

[0380]

표 B에서 볼 수 있는 바와 같이, 양 바이오 샘플들 모두, 더 낮은 황, C4 및 불포화체 함량, 특히 더 적은 C3H6을 나타내는 반면, 화석 프로판은 더 낮은 C5+ 및 에탄 함량을 나타내었다. 본 발명의 바이오-프로판과 기준 바이오-프로판의 주요 차이점은, 후자가 CO를 함유하고, 프로판에 대한 CO 및 CO₂의 비율이 더 높다는 것이다.

[0381]

표 C. 화석 프로판, 기준 바이오-프로판 및 본 발명의 바이오-프로판 조성물의 촉매적 탈수소화로부터의 전환 및 코크스화 결과.

프로판 전환율 (%)			
	화석 프로판	기준 바이오-프로판	본 발명의 바이오-프로판
dehy_1	11.72 ± 6.44	25.42 ± 11.1	20.98 ± 6.31
dehy_2		16.59 ± 8.56	15.17 ± 6.24
dehy_3	3.16 ± 3.7	9.01 ± 6.74	12.46 ± 6.96
dehy_4	3.61 ± 2.51	7.17 ± 6.24	12.78 ± 2.98
특정 코크스 (1g의 촉매 x10 ³ 에 공급된 1g의 C 공급물당 생성된 코크스의 g)			
dehy_1	130.29	198.62 ± 20.31	133.07 ± 16.35
dehy_2	48.86	132.36 ± 30.22	86.57 ± 4.33
dehy_3	32.57	99.25 ± 19.54	81.15 ± 22.59
dehy_4	32.57	86.06 ± 11.56	89.04
프로판의 특성	높음: S; 불포화체 낮음: CO & CO ₂ & C ₅ +	낮음: S; 불포화체 높음: CO & CO ₂ 중간: C ₅ +	낮음: S; unsaturates 낮음: CO & CO ₂ 중간: C ₅ +

[0382]

[0383]

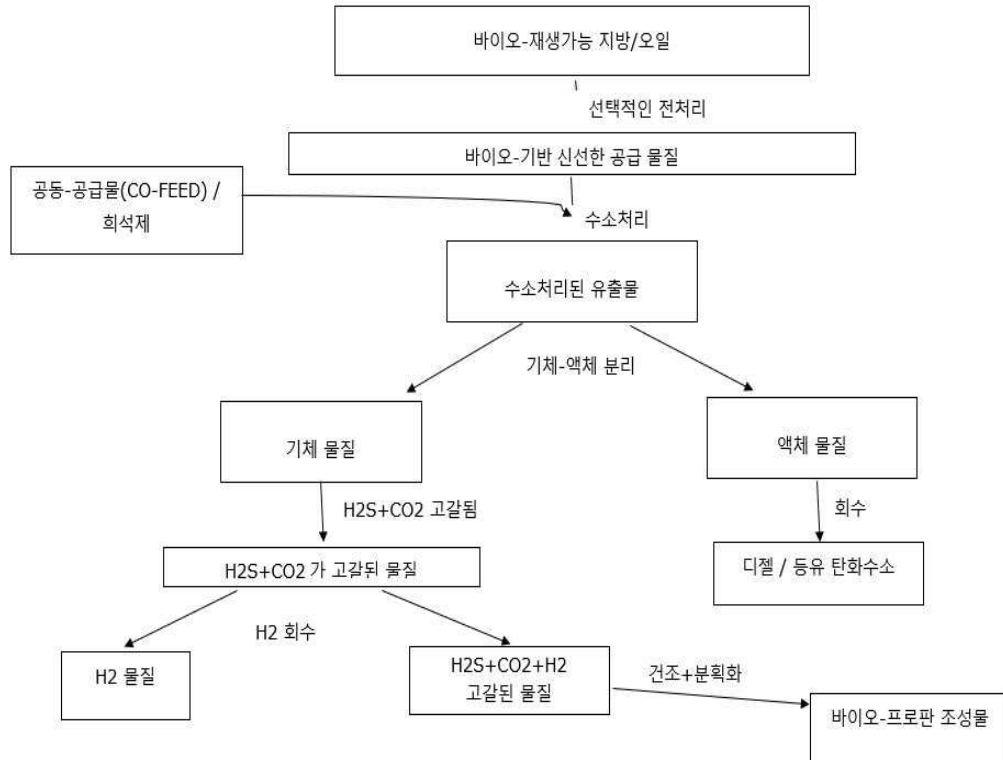
표 C의 탈수소화 촉매 코크스화 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 기준 바이오-프로판 조성물은 탈수소화 촉매 상에서 가장 특이적인 코크스(coke)를 형성하였다. 코킹 경향이 높은 것은, 본 발명의 바이오-프로판 조성물에 비해 CO 및 CO₂의 함량이 높기 때문인 것으로 추정된다. 반면에, 더 높은 황 함량을 갖는 화석 프로판은, 촉매를 더 빨리 비활성화시켜서, 두 바이오-프로판 샘플들, 특히 본 발명에 따른 바이오-프로판에 비해, 상당히 낮은 프로판에서 프로필렌으로의 전환율을 발생시켰다. 일반적으로 촉매의 비활성화(즉, dehy_1에서 dehy_4로의 더 낮은 전환)는, 유사하게 더 낮은 특정 코크스 값을 초래한다는 것을 관찰할 수 있다. 실제로, 프로판 전환율에 대해 정규분포화될 때(표 B에는 표시되지 않음), 본 발명의 샘플에 대한 특정 코크스의 형성(specific coke formation)은 화석 샘플보다 우수하다.

[0384]

불포화체(예컨대, 올레핀 및 디올레핀)와, C₅+ 탄화수소(C₅ 및 그 이상의 중질)의 정확한 역할이 자세히 분석되지는 않았지만, C₃H₆의 존재를 포함하는 화석 프로판의 높은 불포화체 함량은, 촉매의 더 빠른 비활성화에 기여하여, 더 낮은 전환율%를 발생시켰을 수 있다. 불포화체는 반응성이 높으며, 예컨대, 형성된 코크스의 구조 및 조성에 영향을 미칠 수 있는, 원치 않는 부반응 및 2차 반응을 쉽게 겪을 수 있으며, 심지어는 소위 경질의 코크스(hard coke)의 형성으로도 이어질 수 있다. 놀랍게도, 바이오-프로판의 더 높은 C₅+ 함량은, 전환율을 그다지 감소시키지 않았으며, 이는 잠재적으로 촉매 재생 동안에 제거하기 더 쉬운 코크스 구조/조성물의 형성을 반영하는 것이다.

도면

도면1



도면2

