



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0117092
(43) 공개일자 2024년07월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C10G 69/06 (2006.01) C10G 1/00 (2006.01)
 C10G 1/10 (2006.01) C10G 21/20 (2006.01)
 C10G 25/00 (2006.01) C10G 31/09 (2006.01)
 C10G 45/38 (2006.01) C10G 45/44 (2006.01)
 C10G 47/02 (2006.01) C10G 65/06 (2006.01)
 C10G 65/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C10G 69/06 (2013.01)
 C10G 1/002 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7018432
- (22) 출원일자(국제) 2022년11월23일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년05월31일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2022/082956
- (87) 국제공개번호 WO 2023/099304
 국제공개일자 2023년06월08일
- (30) 우선권주장
 FR2112908 2021년12월03일 프랑스(FR)

- (71) 출원인
 아이에프피 에너지스 누벨
 프랑스 루이-말메중 세데 92852 아브뉴 드 브와
 브레오 1 & 4
 랩솔, 에스.에이.
 스페인, 마드리드 28045, 씨/벤데스 알바로 44
- (72) 발명자
 바이썬 빌프리트
 프랑스 92852 튀에유-말메중 세텍스 아브뉴 드 부
 아 브레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨
 드코띠니 도미니꼬
 프랑스 92852 튀에유-말메중 세텍스 아브뉴 드 부
 아 브레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

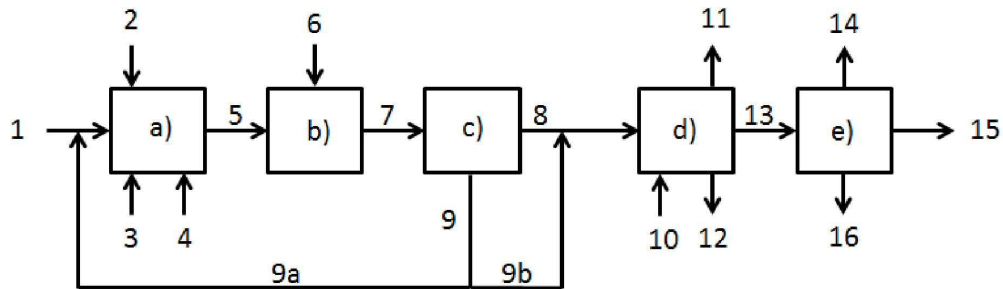
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 수소화 단계 및 고온 분리를 포함하는 플라스틱 열분해 오일의 처리를 위한 프로세스

(57) 요약

본 발명은 다음을 포함하는, 플라스틱 열분해 오일을 처리하는 프로세스에 관한 것이다: a) 140 내지 340°C의 온도에서 촉매 및 수소의 존재 하에서 그리고 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 적어도 일부와 혼합물로서 상기 공급원료를 수소화하는 수소화 단계; b) 수소 및 촉매의 존재 하에 상기 수소화된 유출물의 수소화처리하는 수소화처리 단계; c) 가스 유출물 및 그 일부가 단계 a)의 상류에서 리사이클링되는 액체 유출물을 획득하기 위해, 고온 및 고압에서 수행되는 수소화처리된 유출물을 분리하는 분리 단계, d) 탄화수소 유출물을 획득하기 위해, 저온 및 고압에서 수행되고 가스 유출물 및 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 다른 일부 및 수성의 용액과 함께 공급되는 분리 단계.

대표도



(52) CPC특허분류

C10G 1/10 (2013.01)
C10G 21/20 (2013.01)
C10G 25/00 (2013.01)
C10G 31/09 (2013.01)
C10G 45/38 (2013.01)
C10G 45/44 (2013.01)
C10G 47/02 (2013.01)
C10G 65/06 (2013.01)
C10G 65/12 (2013.01)

(72) 발명자

봉나르도 제롬

프랑스 92500 뤼에유-말메종 불르바르 프랭클린 루
즈벨트 89 약상스

리바스 산구에사 이니고

스페인 28935 마드리드 모스톨레스 카예 아구스틴
데 베탄쿠르 에스/엔 랩솔 테크놀로지 랩

산토스 마르티네스 마르틴

스페인 28935 마드리드 모스톨레스 카예 아구스틴
데 베탄쿠르 에스/엔 랩솔 테크놀로지 랩

카라스코 에르난데스 세일라

스페인 28935 마드리드 모스톨레스 카예 아구스틴
데 베탄쿠르 에스/엔 랩솔 테크놀로지 랩

명세서

청구범위

청구항 1

플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료의 처리를 위한 프로세스로서:

- a) 각각 적어도 하나의 수소화 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소화 반응 섹션에서 수행되는 수소화 단계로서, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소화 반응 섹션에는 적어도 분리 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 적어도 일부 및 수소를 포함하는 제1 가스 스트림과의 혼합물로서 상기 공급원료가 공급되고, 상기 수소화 반응 섹션은 수소화처리된 유출물을 획득하기 위해 140°C 와 400°C 사이의 평균 온도, 1.0MPa abs.와 10.0 MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h⁻¹ 와 10.0 h⁻¹ 사이의 시간당 공간 속도에서 사용되는, 상기 수소화 단계,
- b) 각각 적어도 하나의 수소화처리 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소화처리 반응 섹션에서 수행되는 수소화처리 단계로서, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소화처리 반응 섹션에는 적어도 단계 a)로부터 기인되는 상기 수소화된 유출물 및 수소를 포함하는 제2 가스 스트림이 공급되고, 상기 수소화처리 반응 섹션은 수소화처리된 유출물을 획득하기 위해 250°C 와 430°C 사이의 평균 온도, 1.0MPa abs.와 10.0 MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h⁻¹ 와 10.0 h⁻¹ 사이의 시간당 공간 속도에서 사용되는, 상기 수소화처리 단계,
- c) 단계 b)로부터 기인되는 수소화처리된 상기 유출물이 공급되는 분리 단계로서, 상기 단계는 적어도 제1 가스 유출물 및 일부가 단계 a)의 상류에서 리사이클링되는 상기 액체 유출물을 획득하기 위해, 200°C 와 450°C 사이의 온도 및 단계 b)의 압력과 실질적으로 동일한 압력에서 수행되는, 상기 단계 b)로부터 기인되는 수소화처리된 상기 유출물이 공급되는 분리 단계,
- d) 상기 제1 가스 유출물 및 단계 c)로부터 기인되는 상기 액체 유출물의 또 다른 일부 및 수성의 용액이 공급되는 분리 단계로서, 상기 단계는 적어도 제2 가스 유출물, 수성의 유출물 및 탄화수소 유출물을 획득하기 위해, 20°C 와 200°C 미만 사이의 온도 및 단계 c)의 압력과 실질적으로 동일하거나 그보다 더 낮은 압력에서 수행되는, 상기 제1 가스 유출물 및 단계 c)로부터 기인되는 상기 액체 유출물의 또 다른 일부 및 수성의 용액이 공급되는 분리 단계,
- e) 선택적으로, 적어도 제3 가스 유출물 및 적어도 175°C 이하의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제1 탄화수소 커트, 및 175°C 초과와 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소 커트를 획득하기 위해, 단계 d)로부터 기인되는 상기 탄화수소 유출물의 전부 또는 일부를 분류하는 분류화(fractionation) 단계,
- f) 선택적으로, 각각 적어도 하나의 수소화분해 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소화분해 반응 섹션에서 수행되는 수소화분해 단계로서, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소화분해 반응 섹션에는 단계 d)로부터 기인되는 상기 탄화수소 유출물의 적어도 일부 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 175°C 초과와 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소 커트의 적어도 일부 및 수소를 포함하는 제3 가스 스트림이 공급되고, 상기 수소화분해 반응 섹션은 제1 수소화분해된 유출물을 획득하기 위해, 250°C 와 450°C 사이의 평균 온도, 1.5MPa abs.와 20.0 MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h⁻¹ 와 10.0 h⁻¹ 사이의 시간당 공간 속도에서 사용되는, 상기 수소화분해 단계를 포함하는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 2

제1항에 있어서,

분류화 단계 e)를 포함하는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

수소화분해 단계 f)를 포함하는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 a)에서, 수소 커버리지가 공급원료의 m^3 당 수소의 $250 Sm^3$ 와 $800 Sm^3 (Sm^3/m^3)$ 사이인, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분리 단계 c)로부터 기인되는 상기 액체 유출물의 적어도 일부가 상기 수소화 단계 a)의 상류에서 리사이클링되기 전에 사전가열되는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

플라스틱 열분해 오일을 포함하는 상기 공급원료에 대한 단계 a)에서 리사이클링된 단계 c)로부터 기인되는 상기 액체 유출물의 중량비는 0.01 과 10 사이인, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

플라스틱 열분해 오일을 포함하는 상기 공급원료를 사전처리하는 사전처리 단계 a0)를 포함하고, 상기 사전처리 단계는 상기 수소화 단계 a)의 상류에서 수행되고, 여과 단계 및/또는 정전기 분리 단계 및/또는 수성의 용액에 의한 세척 단계 및/또는 흡착 단계를 포함하는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분리 단계 d)로부터 기인되는 상기 탄화수소 유출물, 또는 단계 e)로부터 기인되는 2개의 액체 탄화수소 커트들 중 적어도 하나가, $700^\circ C$ 와 $900^\circ C$ 사이의 온도 및 $0.05 MPa$ 와 $0.3 MPa$ 사이의 상대 압력에서 적어도 하나의 열분해 노에서 수행되는 스팀 분해 단계 g)로 전부 또는 부분적으로 보내지는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 a)의 반응 섹션이 교환가능한 모드(permutable mode)로 작동하는 적어도 2개의 반응기들을 사용하는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

아민 및/또는 황 화합물을 함유하는 스트림이 단계 a)의 상류에서 주입되는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 c), 단계 d) 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 가스 유출물, 및/또는 단계 c)로부터 기인되는 상기 액체 유출물 및/또는 단계 d)로부터 기인되는 상기 탄화수소 유출물 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 상기 제1 탄화수소 커트 및/또는 상기 제2 탄화수소 커트가 중금속들을 흡착하는 흡착 단계를 거치는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소화 촉매는 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 점토들 및 이들의 혼합물로부터 선택된 지지체, 및 VIII족으로부터의 적어도 하나의 원소, 및 VIB족으로부터의 적어도 하나의 원소 또는 VIII족으로부터의 적어도 하나의 원소를 포함하는 수소화-탈수소화 작용기를 포함하는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소화처리 촉매는 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 점토들 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 지지체, 및 VIII족으로부터의 적어도 하나의 원소 및/또는 VIB족으로부터의 적어도 하나의 원소를 포함하는 수소화-탈수소화 작용기를 포함하는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 프로세스는 부가적으로, 각각 적어도 하나의 수소화분해 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소화분해 반응 섹션에서 수행되는 제2 수소화분해 단계 f')를 포함하고, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소화분해 반응 섹션에는 적어도 상기 제1 수소화분해 단계 f)로부터 기인되는 상기 제1 수소화분해된 유출물의 일부 및 수소를 포함하는 가스 스트림이 공급되고, 상기 수소화분해 반응 섹션은 제2 수소화분해된 유출물을 획득하기 위해, 250°C 와 450°C 사이의 온도, 1.5MPa abs.와 20.0 MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h⁻¹ 와 10.0 h⁻¹ 사이의 시간당 공간 속도에서 사용되는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소화분해 촉매는 할로겐화된 알루미늄, 붕소와 알루미늄 산화물들의 조합들, 비정질 실리카-알루미늄들 및 제올라이트들로부터 선택되는 지지체, 및 단독으로 또는 혼합물로서 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐으로부터 선택되는 VIB족으로부터의 적어도 하나의 금속, 및/또는 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐 및 백금으로부터 선택되는 VIII족으로부터의 적어도 하나의 금속을 포함하는 수소화-탈수소화 작용기를 포함하는, 공급원료의 처리를 위한 프로세스.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 프로세스에 의해 획득되는 생성물.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 생성물은, 상기 생성물의 총 중량에 대해,

- 10.0 중량ppm 이하의 금속 원소들의 총 함량,
- 200 중량ppb 이하의 철 원소의 함량, 및/또는
- 5.0 중량ppm 이하의 규소 원소의 함량, 및/또는
- 500 중량ppm 이하의 황 함량, 및/또는
- 100 중량ppm 이하의 질소 함량, 및/또는
- 10 중량ppm 이하의 염소 원소의 함량, 및/또는

- 5 중량ppb 이하의 수은 함량을 포함하는, 생성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스팀 분해 유닛을 위한 공급원료로서 또는 석유, 제트 또는 가스 오일 연료의 저장을 위한 유닛에서 업그레이드될 수 있는 탄화수소 유출물을 획득하기 위한 플라스틱 열분해 오일의 처리를 위한 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 플라스틱 폐기물의 열분해로부터 기인되는 공급원료를 처리하여 상기 공급원료가 비교적 많은 양으로 함유할 수 있는 불순물을 적어도 부분적으로 제거하는 프로세스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수집 및 소팅 채널들로부터 기인되는 플라스틱은, 특히 열분해 오일을 획득하기 위해 열분해 단계를 거칠 수 있다. 이러한 플라스틱 열분해 오일은 일반적으로 전기를 생성하기 위해 소각되고 그리고/또는 산업용 또는 도시 가열 보일러에서 연료로서 사용된다.

[0003] 플라스틱 열분해 오일을 업그레이드하기 위한 또 다른 루트는 올레핀을 (재)생성하기 위한 스팀 분해 유닛을 위한 공급원료로서 이들 플라스틱 열분해 오일의 사용이고, 상기 올레핀은 소정 폴리머의 구성 모노머이다. 그러나, 플라스틱 폐기물은 일반적으로 여러개의 폴리머의 혼합물, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리비닐 염화물 또는 폴리스티렌의 혼합물이다. 더욱이, 용도에 따라서, 플라스틱은 폴리머 이외에 가스제, 안료, 염료 또는 또한 폴리머화 촉매 잔류물과 같은 다른 화합물을 함유할 수 있다. 플라스틱 폐기물은 부가적으로, 예를 들어 가정용 폐기물로부터 기원하는 바이오매스를 소량으로 함유할 수 있다. 폐기물의 처리, 한편으로는, 특히 저장, 기계적 처리, 소팅, 열분해, 및 또한 다른 한편으로는 열분해 오일의 저장 및 수송은 또한 부식을 야기할 수 있다. 그 결과로서, 플라스틱 폐기물의 열분해로부터 기인되는 오일은, 특히 중합화 프로세스 및 선택적인 수소화 프로세스에서 스팀 분해 유닛 또는 스팀 분해 유닛의 하류에 위치한 유닛과 양립불가능하고 종종 높은 함량으로, 많은 불순물, 특히 디올레핀, 금속, 특히 철, 규소, 또는 또한 할로겐화 화합물, 특히 염소계 화합물, 황, 산소 및 질소와 같은 이종원소, 및 불용성 재료를 포함한다. 이들 불순물은 작동성 문제, 및 특히 부식, 코킹 또는 촉매 불활성화의 문제, 또는 또한 타겟 폴리머의 사용시 양립불가능성 문제를 야기할 수 있다. 디올레핀의 존재는 또한 검(gum)의 형성을 특징으로 하는 열분해 오일의 불안정성 문제를 야기할 수 있다. 열분해 오일에 존재할 수 있는 검 및 불용성 재료들은 프로세스에서 막힘의 문제를 야기할 수 있다.

[0004] 더욱이, 스팀 분해 단계 동안, 석유화학 산업에 대해 추구되는 경질 올레핀, 특히 에틸렌 및 프로필렌의 수율은 스팀 분해를 위해 보내진 공급원료의 품질에 크게 의존한다. BMCI(Bureau of Mines Correlation Index)는 종종 탄화수소 커트를 특징짓는데 사용된다. 원료로부터 기인되는 탄화수소 생성물을 위해개발된 이러한 지수는 밀도 및 평균 비점의 측정으로부터 계산된다: 그것은 선형 파라핀에 대해 0 및 벤젠에 대해 100과 동일하다. 따라서, 그 값은 분석된 생성물이 축합된 방향족 구조를 가짐에 따라 비례적으로 증가하고, 나프텐은 파라핀과 방향족 사이에 중간 BMCI를 갖는다. 전체적으로, 파라핀 함량이 증가할 때 그리고 따라서 BMCI가 감소할 때 경질 올레핀의 수율이 증가한다. 반대로, 바람직하지 않은 중질 화합물 및/또는 코크스의 수율은 BMCI가 증가할 때 증가한다.

[0005] 문헌 WO 2018/055555 에서는 플라스틱 폐기물을 리사이클링하기 위한 전체 프로세스를 제안하고 있는데, 이는 플라스틱 폐기물의 바로 열분해 단계에서부터 스팀 분해 단계까지의 범위에서 매우 일반적이고 비교적 복잡하다. 출원 WO 2018/055555의 프로세스는, 특히, 열분해로부터 직접 기인되는 액체 상을, 바람직하게는 매우 엄격한 조건 하에서, 특히 온도의 관점에서, 예를 들어 260 내지 300°C의 온도에서 수소화처리하는 단계, 수소화처리된 유출물을 분리하는 단계, 및 그 후, 바람직하게는 고온, 예를 들어 260 내지 400°C 에서 분리된 중질 유출물을 수소화탈알킬화하는 단계를 포함한다.

[0006] 미공개 특허출원 FR 21/00.026은 플라스틱 열분해 오일을 처리하기 위한 프로세스를 설명하며, 상기 프로세스는:

[0007] a) 140 내지 340°C의 평균 온도에서 적어도 수소 및 적어도 하나의 수소화 촉매의 존재 하에 상기 공급원료를 수소화하는 단계로서, 단계 a)의 출구 온도는 수소화된 유출물을 획득하기 위해, 단계 a)의 입구 온도보다 적어

도 15℃ 만큼 더 높은, 상기 수소화하는 단계;

- [0008] b) 수소화처리된 유출물을 획득하기 위해, 적어도 수소 및 적어도 하나의 수소화처리 촉매의 존재 하에 상기 수소화된 유출물을 수소화처리하는 단계로서, 단계 b)의 평균 온도는 단계 a)의 평균 온도보다 높은, 상기 수소화처리하는 단계;
- [0009] c) 적어도 하나의 가스 유출물, 수성의 액체 유출물 및 탄화수소계 액체 유출물을 획득하기 위해, 50 내지 370℃의 온도에서 수성의 스트림의 존재 하에서 수소화처리된 유출물을 분리하는 단계.
- [0010] 본 출원 FR 21/00.026에서, 디올레핀의 수소화 및 수소화처리 반응의 일부, 특히 올레핀의 수소화 및 수소화탈금속화 반응의 일부, 특히 규소의 보유는 하나 및 동일한 단계(단계 a)에서 그리고 촉매의 비활성화를 제한하기에 충분한 온도에서 수행된다. 이러한 동일한 단계는 또한 수소화 반응, 특히 디올레핀의 일부의 수소화를 위한 반응으로부터의 열로부터 이익을 얻는 것이 가능하여, 이러한 단계에서 증가하는 온도 프로파일을 갖고 따라서 촉매 수소화 섹션과 촉매 수소화처리 섹션 사이에 가열 디바이스에 대한 필요성을 제거할 수 있다.
- [0011] 온도의 제어는 단계 a)에서 중요하고 길항 제약(antagonistic constraint)을 만족시켜야 한다. 다른 한편으로, 입구 온도 및 수소화 반응 섹션 전반에 걸친 온도는 수소화 반응 섹션의 시작에서 디올레핀 및 올레핀의 수소화를 가능하게 하기 위해 충분히 낮아야 한다. 다른 한편으로, 수소화 반응 섹션의 입구 온도는 촉매의 비활성화를 방지하기 위해 충분히 높아야 한다. 수소화 반응, 특히 올레핀 및 디올레핀의 일부의 수소화는 고도의 발열성이기 때문에, 그후 온도의 증가 프로파일이 수소화 반응 섹션에서 관찰된다. 상기 섹션의 마지막에서의 이러한 더 높은 온도는 수소화탈금속화 및 수소화탈염소화 반응을 수행하는 것을 가능하게 한다.
- [0012] 따라서, 이러한 단계 a)에서 수행되는 모든 반응의 고도의 발열 특성으로 인해, 반응 매질의 온도의 제어가 매우 중요한 것으로 판명되는데, 왜냐하면 과도하게 높은 레벨의 온도가 다음을 촉진하기 때문이다:
- [0013] - 동역학의 열 가속도의 효과에 의한 반응들의, 자기 지속, 실제로 심지어 런어웨이(runaway),
- [0014] - 예를 들어, 폴리머화, 촉매의 코킹(coking) 또는 또한 분해 반응과 같은 바람직하지 않은 부반응.
- [0015] 반응 단계들 중 적어도 하나의 반응 단계를 향해 또는 그 반응 단계의 상류에서 획득된 생성물의 일부를 리사이클링하는 것은, 유리하게는 한편으로는 불순물을 희석시키고, 다른 한편으로는 반응 단계(들)에서 온도를 제어하는 것을 가능하게 하고, 여기서 관련된 반응들이 고도로 발열성일 수 있다는 것은 공지되어 있다. 따라서, 출원 FR 21/00.026은 물로의 세척 및 분리의 단계 c) 후에 획득되는 생성물의 일부를 리사이클링할(저온 조건 하에서의 리사이클) 가능성을 설명한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은, 온도의 정확한 제어, 상이한 촉매 존에서 일어나는 상이한 반응 및 발열성의 개선된 관리를, 수소화 단계 a)의 입구에서 고온 액체의 리사이클을 사용함으로써, 가능하게 하는, 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료의 처리를 위한 프로세스 체계를 제공함으로써, 리사이클링에 의해, 발열성의 제어의 이러한 원리에 대한 개선을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 보다 구체적으로, 본 발명은, 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료를 처리하기 위한 프로세스에 관한 것이고, 상기 프로세스는:
- [0018] a) 각각 적어도 하나의 수소화 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소화 반응 섹션에서 수행되는 수소화 단계로서, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소화 반응 섹션에는 적어도 분리 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 적어도 일부 및 수소를 포함하는 제1 가스 스트림과의 혼합물로서 상기 공급원료가 공급되고, 상기 수소화 반응 섹션은 수소화된 유출물을 획득하기 위해 140℃ 와 400℃ 사이의 평균 온도, 1.0MPa abs.와 10.0 MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h⁻¹ 와 10.0 h⁻¹ 사이의 시간당 공간 속도에서 사용되는, 상기 수소화 단계,
- [0019] b) 각각 적어도 하나의 수소화처리 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소화처리 반응 섹션에서 수행되는 수소화처리 단계로서, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소화처리

반응 섹션에는 적어도 단계 a)로부터 기인되는 상기 수소화된 유출물 및 수소를 포함하는 제2 가스 스트림이 공급되고, 상기 수소화처리 반응 섹션은 수소화처리된 유출물을 획득하기 위해 250℃ 와 430℃ 사이의 평균 온도, 1.0MPa abs. 와 10.0 MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h⁻¹ 와 10.0 h⁻¹ 사이의 시간당 공간 속도에서 사용되는, 상기 수소화처리 단계,

[0020] c) 단계 b)로부터 기인되는 수소화처리된 상기 유출물이 공급되는 분리 단계로서, 상기 단계는 적어도 제1 가스 유출물 및 일부가 단계 a)의 상류에서 리사이클링되는 상기 액체 유출물을 얻기 위해, 200℃ 와 450℃ 사이의 온도 및 단계 b)의 압력과 실질적으로 동일한 압력에서 수행되는, 상기 단계 b)로부터 기인되는 수소화처리된 상기 유출물이 공급되는 분리 단계,

[0021] d) 상기 제1 가스 유출물 및 단계 c)로부터 기인되는 상기 액체 유출물의 또 다른 일부 및 수성의 용액이 공급되는 분리 단계로서, 상기 단계는 적어도 제2 가스 유출물, 수성의 유출물 및 탄화수소 유출물을 얻기 위해, 20℃ 와 200℃ 미만 사이의 온도 및 단계 c)의 압력과 실질적으로 동일하거나 그보다 더 낮은 압력에서 수행되는, 상기 제1 가스 유출물 및 단계 c)로부터 기인되는 상기 액체 유출물의 또 다른 일부 및 수성의 용액이 공급되는 분리 단계,

[0022] e) 선택적으로, 적어도 제3 가스 유출물 및 적어도 175℃ 이하의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제1 탄화수소 컷트, 및 175℃ 초과인 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소 컷트를 획득하기 위해, 단계 d)로부터 기인되는 상기 탄화수소 유출물의 전부 또는 일부를 분류하는 분류화 단계,

[0023] f) 선택적으로, 각각 적어도 하나의 수소화분해 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소화분해 반응 섹션에서 수행되는 수소화분해 단계로서, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소화분해 반응 섹션에는 적어도 단계 d)로부터 기인되는 상기 탄화수소 유출물의 적어도 일부 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 175℃ 초과인 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소 컷트의 일부 및 수소를 포함하는 제3 가스 스트림이 공급되고, 상기 수소화분해 반응 섹션은 제1 수소화분해된 유출물을 획득하기 위해 250℃ 와 450℃ 사이의 평균 온도, 1.5MPa abs.와 20.0 MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h⁻¹ 와 10.0 h⁻¹ 사이의 시간당 공간 속도에서 사용되는, 상기 수소화분해 단계를 포함한다.

[0024] 본 발명의 목적 중 하나는 수소화 단계 a)에서의 반응의 진행 및 발열성(exothermicity)을 제어하면서, 상이한 반응의개시 및 제어, 특히 온도와 관련하여 특정한 작동 조건을 요구하는 단계 a)에서의 수소화에 대해 필수적인 열의 공급을 보장하는 것이다.

[0025] 본 발명의 또 다른 목적은 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 일부의, 고온 조건 및 상승된 압력 하에서, 리사이클에 의한 에너지 회수를 최대화하는 것이다. 이는 단계 a)에서 필수적인 입구 온도에 도달하기 위한 에너지가 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 일부의 열에 의해 적어도 부분적으로 기여되기 때문이며, 이는 비용 절감을 달성할 뿐만 아니라 CO₂ 방출물을 낮추는 것을 가능하게 한다.

[0026] 공급원료 및 단계 a)의 상류의 액체 유출물의 일부의 혼합은 공급원료에서 불순물을 회석하는 것을 가능하게 할 뿐만 아니라 공급원료의 가능한 간접 가열을 가능하게 한다. 공급원료의 간접 가열은 검들(gums) 및/또는 코크스의 형성을 초래고 공급원료 및 또한 촉매 층(들)을 가열하기 위한 시스템의 압력 강하의 증가 및 파울링을 야기하는, 상기 공급원료의 고온 스폿을 야기할 것이다. 벽과의 접촉 시 200℃의 온도 초과에서 직접 가열을 회피하는 것을 가능하게 하고, 이는

[0027] 따라서, 본 발명은 수소화 단계 a)의 상류에서 고온 액체의 리사이클의 사용에 의해, 수소화 단계 a)에서 사용되는 반응 온도 및 뿐만 아니라 바람직하게는 간접 방식으로 시스템의 가열의 정밀한 제어를 동시에 가능하게 하는 수소화처리 프로세스 체계에 관한 것이다.

[0028] 본 발명에 따른 프로세스의 또 다른 이점은 고온 분리 단계 c) 이후에 이어서 저온 분리/세척 단계 d)의 조합에 의해 염화암모늄 염 형태의 염소를 제거하는 것이다. 단계 a) 및 b) 동안 HCl 형태의 염소화 화합물의 수소화(수소화탈염소화)에 의해 배출된 염화물 이온, 및 단계 b) 동안 NH₃ 형태의 질소계 화합물의 수소화(특히 수소화탈질소화)에 의해 생성된 암모니아는 단계 c)의 고온 분리에 의해 가스 유출물에 상당한 부분으로 남겨진다. 이는 이러한 분리 단계 c)의 고온이 염화물 이온과 암모늄 이온 사이의 반응에 의해 형성되는 염화암모늄 염의 침전을 방지하기 때문이다. 가스 유출물 및 액체 유출물의 일부의 단계 d)에서 더 낮은 온도에서의 분리는 이들 염화암모늄 염의 침전을 야기한다. 이러한 단계 d)의 물로의 세척은 이들 염들을 수성

의 유출물에 용해시키는 것을 가능하게 한다. 따라서, 염소로부터 유리된 탄화수소 유출물이 획득된다.

- [0029] 본 발명에 따른 프로세스의 하나의 이점은, 그 불순물 중 적어도 일부의 플라스틱 폐기물의 열분해로부터 기인되는 오일을 정제하는 것인데, 이는 플라스틱 폐기물을 수소화시키고 따라서 이를 특히 연료 저장 유닛에 직접 포함시키거나 또는 다르게 심지어 스팀 분해 유닛에서의 처리와 양립 가능하게 함으로써, 이를 업그레이드할 수 있게 하여, 폴리머 제조에서 모노머로서 작용할 수도 있는, 경질 올레핀을 증가된 수율로 획득할 수 있게 한다.
- [0030] 또 다른 이점은, 본 발명의 프로세스가 수행되는 처리 유닛의 막힘 및/또는 부식의 위험을 방지하는 것이고, 이러한 위험은 플라스틱 열분해 오일에서, 종종 다량의 디올레핀, 금속 및 할로젠화 화합물의 존재에 의해 악화된다.
- [0031] 따라서, 본 발명의 프로세스는 출발 플라스틱 열분해 오일의 불순물이 적어도 부분적으로 없는 플라스틱 열분해 오일로부터 기인되는 탄화수소 유출물을 획득하는 것을 가능하게 하고, 따라서 특히 스팀 분해 유닛에서 및/또는 스팀 분해 유닛의 하류에 위치한 유닛에서, 특히 폴리머화 및 수소화 유닛에서 이러한 불순물이 발생할 수 있는 부식, 코킹 또는 촉매 불활성화 문제와 같은 작동성의 문제를 제한하는 것을 가능하게 한다. 플라스틱 폐기물의 열분해로부터 기인되는 오일로부터 불순물의 적어도 일부를 제거하는 것은, 또한 타겟 폴리머의 적용의 범위를 증가시키는 것을 가능하게 할 것이며, 용도의 양립불가능성은 감소된다.
- [0032] 대안 형태에 따르면, 본 프로세스는 분류화 단계 e)를 포함한다.
- [0033] 대안 형태에 따르면, 본 프로세스는 수소화분해 단계 f)를 포함한다.
- [0034] 대안 형태에 따르면, 단계 a)에서, 수소 커버리지는 공급원료의 m^3 당 수소의 250 내지 800 Sm^3 (Sm^3/m^3)이다.
- [0035] 대안 형태에 따르면, 분리 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 적어도 일부가 수소화 단계 a)의 상류에서 리사이클링되기 전에 사전가열된다.
- [0036] 대안 형태에 따르면, 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료에 대한 단계 a)에서 리사이클링된 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 중량비는 0.01 내지 10이다.
- [0037] 대안 형태에 따르면, 본 프로세스는 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료를 사전처리하는 사전처리 단계 a0)를 포함하고, 상기 사전처리 단계는 수소화 단계 a)의 상류에서 수행되고, 여과 단계 및/또는 정전기 분리 단계 및/또는 수성의 용액에 의한 세척 단계 및/또는 흡착 단계를 포함한다.
- [0038] 대안 형태에 따르면, 분리 단계 d)로부터 기인되는 상기 탄화수소 유출물, 또는 단계 e)로부터 기인되는 2개의 액체 탄화수소 컷들 중 적어도 하나가, 700°C 와 900°C 사이의 온도 및 0.05 MPa 와 0.3 MPa 사이의 상대 압력에서 적어도 하나의 열분해 노에서 수행되는 스팀 분해 단계 g)로 전부 또는 부분적으로 보내진다.
- [0039] 대안 형태에 따르면, 단계 a)의 반응 섹션은 교환가능 모드로 작동하는 적어도 2개의 반응기를 사용한다.
- [0040] 하나의 대안 형태에 따르면, 아민 및/또는 황 화합물을 함유하는 스트림이 단계 a)의 상류에서 주입된다.
- [0041] 대안 형태에 따르면, 단계 c), 단계 d) 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 상기 가스 유출물, 및/또는 단계 c)로부터 기인되는 상기 액체 유출물 및/또는 단계 d)로부터 기인되는 상기 탄화수소 유출물 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 상기 제1 탄화수소 컷 및/또는 상기 제2 탄화수소 컷가 중금속들을 흡착하는 흡착 단계를 거친다.
- [0042] 대안 형태에 따르면, 상기 수소화 촉매는 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 점토 및 이들의 혼합물로부터 선택된 지지체, 및 VIII족으로부터의 적어도 하나의 원소 및 한편으로는, VIB족으로부터의 적어도 하나의 원소 또는 다른 한편으로는, VIII족으로부터의 적어도 하나의 원소를 포함하는 수소화-탈수소화 작용기를 포함한다.
- [0043] 대안 형태에 따르면, 상기 수소화처리 촉매는 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 점토 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 지지체, 및 VIII족으로부터의 적어도 하나의 원소 및/또는 VIB족으로부터의 적어도 하나의 원소를 포함하는 수소화-탈수소화 작용기를 포함한다.
- [0044] 대안 형태에 따르면, 본 프로세스는 부가적으로, 각각 적어도 하나의 수소화분해 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소분해 반응 섹션에서 수행되는 제2 수소분해 단계

f')를 포함하고, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소분해 반응 섹션에는 적어도 제1 수소화분해 단계 f)로부터 기인되는 제1 수소화분해된 유출물의 일부 및 수소를 포함하는 가스 스트림이 공급되고, 상기 수소화분해 반응 섹션은 제2 수소화분해된 유출물을 획득하기 위해, 250℃ 와 450℃ 사이의 온도, 1.5MPa abs. 와 20.0MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h⁻¹ 와 10.0 h⁻¹ 사이의 시간당 공간 속도에서 사용된다.

[0045] 대안 형태에 따르면, 상기 수소화분해 촉매는 할로겐화된 알루미늄, 붕소와 알루미늄 산화물의 조합, 비정질 실리카-알루미나 및 제올라이트로부터 선택되는 지지체, 및 단독으로 또는 혼합물로서 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐으로부터 선택되는 VIB족으로부터의 적어도 하나의 금속, 및/또는 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐 및 백금으로부터 선택되는 VIII족으로부터의 적어도 하나의 금속을 포함하는 수소화-탈수소화 작용기를 포함한다.

[0046] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 프로세스를 통해 획득될 수 있고, 바람직하게는 획득되는 생성물에 관한 것이다.

[0047] 이러한 대안 형태에 따르면, 생성물은 생성물의 총 중량에 대해,

[0048] - 10.0 중량ppm 이하의 금속 원소들의 총 함량,

[0049] - 200 중량ppb 이하의 철 원소의 함량, 및/또는

[0050] - 5.0 중량ppm 이하의 규소 원소의 함량, 및/또는

[0051] - 500 중량ppm 이하의 황 함량, 및/또는

[0052] - 100 중량ppm 이하의 질소 함량, 및/또는

[0053] - 10 중량ppm 이하의 염소 원소의 함량. 및/또는

[0054] - 5 중량ppb 이하의 수은 함량을 포함한다.

[0055] 본 발명에 따르면, 압력은 절대 압력 (abs.로 또한 표시됨)이며, 달리 표시되지 않는 한 MPa absolute (또는 MPa abs.)로 주어진다.

[0056] 본 발명에 따르면, 표현 "...와 ...사이" 및 "...내지 ..." 는 동등하며, 상기 간격의 제한 값이 기재된 값의 범위에 포함된다는 것을 의미한다. 만약 그러한 경우가 아니었다면 그리고 한계 값이 기재된 범위 내에 포함되지 않았다면, 그러한 설명이 본 발명에 의해 도입될 것이다.

[0057] 본 발명의 의미내에서, 압력 범위 및 온도 범위와 같은 주어진 단계에 대한 다양한 파라미터 범위들이 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 의미 내에서, 바람직한 압력 값들의 범위는 보다 바람직한 온도 값들의 범위와 조합될 수 있다.

[0058] 계속하여, 본 발명의 특정 및/또는 바람직한 실시예들이 설명될 수 있다. 이들은 기술적으로 실현가능할 때 조합의 제한 없이, 별개로 구현되거나 함께 조합될 수 있다.

[0059] 이하의 본문에서, 화학 원소의 군은 CAS 분류 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, published by CRC Press, editor-in-chief D.R. Lide, 81st edition, 2000-2001)에 따라서 주어진다. 예를 들어, CAS 분류에 따른 VIII족은 새로운 IUPAC 분류에 따른 8, 9 및 10 칼럼의 금속에 대응한다.

[0060] 금속의 함량은 X-선 형광에 의해 측정된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 공급원료

[0062] 본 발명에 따르면, "플라스틱 열분해 오일" 은 플라스틱, 바람직하게는 수집 및 소팅 채널로부터 특히 기원하는 플라스틱 폐기물의 열분해로부터 기인되는, 유리하게는 주변 온도에서 액체 형태의 오일이다. 이는 마모된 타이어의 열분해로부터 기인될 수도 있다.

[0063] 이는 특히 탄화수소 화합물, 특히 파라핀, 모노- 및/또는 디올레핀, 나프텐 및 방향족의 혼합물을 포함한다. 이들 탄화수소 화합물의 적어도 80 중량%는 바람직하게는 700℃ 미만, 바람직하게는 550℃ 미만의 비점을 갖는다. 특히, 열분해 오일의 기원에 따르면, 후자는 최대 70 중량%까지의 파라핀, 최대 90 중량%까지의 올레핀 및 최대 90 중량%까지의 방향족을 포함할 수 있으며, 파라핀, 올레핀 및 방향족의 합은 탄화수소 화합물

의 100 중량% 인 것으로 이해된다.

- [0064] ASTM D4052 방법에 따라 15℃에서 측정된, 열분해 오일의 밀도는 일반적으로 0.75 내지 0.99 g/cm³, 바람직하게는 0.75 내지 0.95 g/cm³ 이다.
- [0065] 플라스틱 열분해 오일은 부가적으로 금속, 특히 철, 규소 또는 할로젠화 화합물, 특히 염소화 화합물과 같은 불순물을 포함할 수도 있고, 일반적으로 이를 포함한다. 이들 불순물은 플라스틱 열분해 오일에 고함량, 예를 들어 최대 350 중량ppm 또는 심지어 700 중량ppm, 실제로 심지어 1000 중량ppm의 할로젠화 화합물에 의해 기여되는 할로젠 원소(특히 염소), 및 최대 100 중량ppm, 실제로 심지어 200 중량ppm의 금속 또는 반금속 원소로 존재할 수 있다. 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속, p-블록 금속 및 준금속은 금속 또는 금속 원소 또는 반금속 원소로 지칭되는 금속 성질의 오염물과 유사할 수 있다. 특히, 가능하게 플라스틱 폐기물의 열분해로부터 기인되는 오일에 포함될 수 있는 금속 또는 금속 원소 또는 반금속 원소는 규소, 철 또는 이들 원소들 다를 포함한다. 플라스틱 열분해 오일은, 또한 황 화합물, 산소 화합물 및/또는 질소 화합물에 의해 특히 기여되는 이종원소와 같은 다른 불순물을 일반적으로 10,000 중량ppm 미만의 이종원소, 바람직하게는 4000 중량ppm 미만의 이종원소 함량으로 포함할 수 있다. 플라스틱 열분해 오일은 또한 다른 불순물, 예를 들어 중금속, 예를 들어 수은, 비소, 아연 및 납, 예를 들어 최대 100 중량 ppb 또는 또한 200 중량 ppb의 수은을 포함할 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 프로세스의 공급원료는 적어도 하나의 플라스틱 열분해 오일을 포함한다. 상기 공급원료는 플라스틱 열분해 오일(들)만으로 이루어질 수 있다. 바람직하게는, 상기 공급원료는, 공급원료의 총 중량에 대해, 적어도 50 중량%, 바람직한 방식으로 70 중량% 내지 100 중량%의 플라스틱 열분해 오일, 즉 바람직하게는 50 중량% 내지 100 중량%, 바람직한 방식으로 70 중량% 내지 100 중량%의 플라스틱 열분해 오일을 포함한다.
- [0067] 본 발명에 따른 프로세스의 공급원료는, 플라스틱 열분해 오일(들) 뿐만 아니라, 통상적인 석유 공급원료 또는 그후 공급원료의 플라스틱 열분해 오일과 공동-처리되는 바이오매스의 전환으로부터 기인되는 공급원료를 포함할 수 있다.
- [0068] 통상적인 석유 공급원료는 유리하게는 나프타, 가스 오일 또는 진공 가스 오일 타입의 커트 또는 커트의 혼합물일 수 있다.
- [0069] 바이오매스의 전환으로부터 기인된 공급원료는 유리하게는 식물성 오일, 조류 또는 해조류 오일로부터의 오일, 어유(fish oil), 폐식품 오일, 및 식물성 또는 동물성 기원의 지방, 또는 이러한 공급원료의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 상기 식물성 오일은 유리하게 완전하게 또는 부분적으로 원재료이거나 또는 정제될 수 있고, 유채, 해바라기, 대두, 야자, 올리브, 코코넛, 코프라, 피마자유 식물, 면 식물, 땅콩 오일, 아마씨 오일 및 씨 케일 오일(sea kale oil), 및 예를 들어, 유전적 변형 또는 혼성화에 의해 해바라기로부터 또는 유채로부터 기인되는 모든 오일로부터 기인될 수 있으며, 이 아이템은 제한되지 않는다. 상기 동물성 지방은 유리하게는 식품 산업으로부터의 잔류물로 구성되거나 케이터링 산업으로부터 기인되는 블로버(blubber) 및 지방으로부터 선택된다. 튀김유, 다양한 동물성 오일, 예컨대 어유, 우지 또는 라드(lard)를 또한 사용할 수 있다.
- [0070] 바이오매스의 전환으로부터 기인되는 공급원료는 또한 수열 액화 또는 열분해와 같은 다양한 액화 방법과 함께, 바이오매스, 특히 리그노셀룰로오스계 바이오매스로부터 생성되는 오일과 같은 바이오매스의 열적 또는 촉매적 전환을 위한 프로세스로부터 기원하는 공급원료로부터 선택될 수 있다. 용어 "바이오매스"는 최근 생물체(recently living organism)로부터 유래된 물질로서, 식물, 동물 및 이의 부산물을 포함한다. 용어 "리그노셀룰로오스계 바이오매스"는 식물 또는 그 부산물로부터 기인되는 바이오매스를 의미한다. 리그노셀룰로오스 바이오매스는 탄수화물 폴리머(셀룰로오스, 헤미셀룰로오스) 및 방향족 폴리머(리그닌)로 구성된다.
- [0071] 바이오매스의 전환으로부터 기인되는 공급원료는 또한 유리하게는 제지 산업으로부터 기인되는 공급원료로부터 선택될 수 있다.
- [0072] 플라스틱 열분해 오일은 열 또는 촉매 열분해 처리로부터 기인될 수 있거나, 또한 수소열분해(촉매 및 수소의 존재 하에서의 열분해)에 의해 제조될 수 있다.
- [0073] **사전처리 (선택적)**
- [0074] 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 상기 공급원료는, 유리하게는 선택적인 수소화 단계 a) 이전에 사전처리 단계

a0)에서 사전처리되어, 단계 a)에 공급되는 사전처리된 공급원료를 얻을 수 있다.

- [0075] 이러한 선택적인 사전처리 단계 a0)는 가능하게는 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료에 존재하는 오염물 및 고체 입자의 양, 특히 철 및/또는 규소 및/또는 염소의 양을 감소시키는 것을 가능하게 한다. 따라서, 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료의 선택적 사전처리 단계 a0)은 특히 상기 공급원료가 10 중량ppm 초과, 특히 20 중량ppm 초과, 보다 특히 50 중량ppm 초과, 또는 고체 입자를 포함할 때, 그리고 특히 공급원료가 5 중량ppm 초과, 보다 특히 10 중량ppm 초과, 또는 실제로 심지어 20 중량ppm 초과, 또는 포함할 때 유리하게 수행된다. 마찬가지로, 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료의 선택적인 사전처리 단계 a0)은 특히 공급원료가 10 중량ppm 초과, 특히 20 중량ppm 초과, 더욱 특히 50 중량ppm 초과, 또는 포함할 때 유리하게 수행된다.
- [0076] 상기 선택적인 사전처리 단계 a0)은 오염물의 양을 감소시키는 것을 가능하게 하는 당해 기술 분야의 당업자에게 공지된 임의의 방법을 통해 수행될 수도 있다. 이는 특히 여과 단계 및/또는 정전기 분리 단계 및/또는 수성의 용액에 의한 세척 단계 및/또는 흡착 단계를 포함할 수 있다.
- [0077] 상기 선택적인 사전처리 단계 a0)은 0 과 150°C 사이, 바람직하게는 5 와 100°C 사이의 온도 및 0.15 와 10.0 MPa abs. 사이, 바람직하게는 0.2 와 1.0 MPa abs. 사이의 압력에서 수행된다.
- [0078] 대안 형태에 따르면, 상기 선택적인 사전처리 단계 a0)은 100 m²/g 이상, 바람직하게는 200 m²/g 이상의 비표면을 갖는, 바람직하게는 알루미늄이나 타입의 적어도 하나의 흡착제의 존재 하에 작동되는 흡착 섹션에서 수행된다. 상기 적어도 하나의 흡착제의 비표면은 유리하게는 600 m²/g 이하, 특히 400 m²/g 이하이다. 흡착제의 비표면은 BET 방법에 의해 측정된 표면적, 즉 정기간행물 *The Journal of the American Chemical Society*, 60, 309 (1938)에 기재된 Brunauer-Emmett-Teller 방법으로부터 유도되는 표준 ASTM D 3663-78 에 따라 질소 흡착에 의해 결정된 비표면이다.
- [0079] 유리하게는, 상기 흡착제는 1 중량% 미만의 금속 원소를 포함하고 바람직하게는 금속 원소가 없다. 흡착제의 금속 원소는 원소 주기율표 (새로운 IUPAC 분류)의 6족 내지 10족의 원소를 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 흡착 섹션에서의 공급원료의 체류 시간은 일반적으로 1 과 180분 사이이다.
- [0080] 선택적인 단계 a0)의 상기 흡착 섹션은 적어도 하나의 흡착 칼럼을 포함하고, 바람직하게는 상기 흡착제를 함유하는 적어도 2개의 흡착 칼럼들, 바람직하게는 2개 내지 4개의 흡착 칼럼을 포함한다. 흡착 섹션이 2개의 흡착 칼럼들을 포함할 때, 하나의 작동 모드는 "스윙" 작동으로 지칭될 수 있으며, 여기서 칼럼들 중 하나는 온라인, 즉 작동 중이고 다른 칼럼은 예비이다. 온라인 칼럼의 흡착제가 소비되면, 이러한 칼럼은 격리되는 반면, 예비 칼럼이 온라인으로, 즉 작동 중으로 배치된다. 소비된 흡착제는 후속적으로 인 시츄로(*in situ*) 재생될 수 있고 그리고/또는 다른 칼럼이 격리된다면 새로운 흡착제를 함유하는 칼럼이 다시 온라인으로 배치될 수 있도록 새로운 흡착제로 대체될 수 있다.
- [0081] 또 다른 작동 모드는 적어도 2개의 칼럼들이 일렬로 작동하도록 하는 것이다. 헤드에 배치된 칼럼의 흡착제가 소비될 때, 이러한 제1 칼럼은 격리되고, 소비된 흡착제는 인 시츄로 재생되거나 새로운 흡착제로 대체된다. 칼럼은 마지막 포지션 등에서 다시 온라인으로 된다. 이러한 작동은 교환가능한 모드로서, 또는 교환가능한 반응기 시스템에 대한 용어 PRS 또는 "리드 및 래그" 에 따라 공지되어 있다. 적어도 2개의 흡착 칼럼의 조합은, 금속 오염물, 디올레핀, 디올레핀으로부터 기인되는 검 및 처리될 플라스틱 열분해 오일에 존재할 수 있는 불용성 재료의 조합 작용으로 인한 흡착제의 가능한 그리고 가능하다면 급속한 독성화 및/또는 막힘을 극복하는 것을 가능하게 한다. 이는, 적어도 2개의 흡착 칼럼의 존재가, 유리하게는 사전처리 유닛의 정지 없이, 실제로 심지어 프로세스의 정지 없이, 흡착제의 교체 및/또는 재생을 용이하게 하며, 따라서 막힘 위험을 감소시키고 이에 따라서 막힘으로 인한 유닛의 정지를 방지하고, 비용을 제어하고 흡착제의 소비를 제한하는 것을 가능하게 하기 때문이다.
- [0082] 또 다른 대안 형태에 따르면, 상기 선택적인 사전처리 단계 a0)은 수성의 용액, 예를 들어 물, 또는 산성 또는 염기성 용액으로 세척하기 위한 섹션에서 수행된다. 이러한 세척 섹션은 공급원료를 수성의 용액과 접촉시키고, 한편으로는 사전처리된 공급원료 및 다른 한편으로는 불순물을 포함하는 수성의 용액을 획득하기 위해 상들을 분리하는 것을 가능하게 하는 장비의 아이템을 포함할 수 있다. 장비의 이들 아이템 중에서, 예를 들어 교반 반응기, 디켄터(decanter), 믹서-디켄터 및/또는 병류 또는 역류 세척 칼럼이 있을 수 있다.
- [0083] 상기 선택적인 사전처리 단계 a0)은 또한 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료와의 혼합물로서 또는 그와

별도로, 적어도 프로세스의 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 일부 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 175°C 이하의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제1 탄화수소 커트의 일부 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 175°C 초과 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소 커트의 일부에 의해 선택적으로 공급될 수 있다. 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 적어도 일부의 리사이클은 특히 침강(sedimentation)을 증가시키고, 따라서 선택적인 여과 후에 공급원료의 사전처리를 개선하는 것을 가능하게 한다.

[0084] 따라서, 상기 선택적인 사전처리 단계 a0)는 후속하여 수소화 단계 a)에 공급하는 사전처리된 공급원료를 획득하는 것을 가능하게 한다.

[0085] **수소화 단계 a)**

[0086] 본 발명에 따르면, 프로세스는 각각 적어도 하나의 수소화 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소화 반응 섹션에서 수행되는 수소화 단계 a)를 포함하고, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소화 반응 섹션에는 적어도 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 일부 및 수소를 포함하는 제 1 가스 스트림과의 혼합물로서, 선택적으로 사전처리된, 적어도 상기 공급원료가 공급되고, 상기 수소화 반응 섹션은 수소화된 유출물을 획득하기 위해 140°C 와 400°C 사이의 평균 온도, 1.0MPa abs.와 10.0 MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h^{-1} 와 10.0 h^{-1} 사이의 시간당 공간 속도에서 사용된다.

[0087] 단계 a)는 온도의 증가 프로파일에 의해, 특히 수소화 반응 섹션의 마지막에서 수소화탈금속화 및 수소화탈염소화를 수행하는 것을 가능하게 하는 다른 한편으로, 특히 수소화 반응 섹션의 시작에서 디올레핀 및 올레핀의 수소화를 수행하는 것을 가능하게 하는 온도 및 수소 압력 조건 하에서 수행된다. 플라스틱 열분해 오일에 존재하는 디올레핀 및 올레핀의 적어도 일부의 수소화, 금속의 적어도 일부의 수소화탈금속화, 특히 규소의 보유, 및 또한 (HCl을 제공하도록) 염소의 적어도 일부의 전환을 가능하게 하는 필요한 양의 수소가 주입된다. 따라서, 디올레핀 및 올레핀의 수소화는 수소화처리 단계 b)의 반응 섹션을 막을 수 있는 "검"의 형성, 즉 디올레핀 및 올레핀의 중합화 및 따라서 올리고머 및 폴리머의 형성을 회피하거나 적어도 제한하는 것을 가능하게 한다. 수소화와 동시에, 특히 단계 a) 동안의 수소화탈금속화, 및 규소의 보유는, 수소화처리 단계 b)의 반응 섹션의 촉매 불활성화를 제한하는 것을 가능하게 한다. 또한, 단계 a)의 조건은 염소의 적어도 일부를 전환하는 것을 가능하게 한다.

[0088] 온도의 제어는 이러한 단계에서 중요하며 길항 제약(antagonistic constraint)을 만족시켜야 한다. 다른 한편으로, 입구 온도 및 수소화 반응 섹션 전반에 걸친 온도는 수소화 반응 섹션의 시작에서 디올레핀 및 올레핀의 수소화를 가능하게 하기 위해 충분히 낮아야 한다. 다른 한편으로, 수소화 반응 섹션의 입구 온도는 촉매의 비활성화를 방지하기 위해 충분히 높아야 한다. 수소화 반응, 특히 올레핀 및 디올레핀의 일부의 수소화는 고도의 발열성이기 때문에, 그 후 온도의 증가 프로파일은 수소화 반응 섹션에서 관찰된다. 상기 섹션의 마지막에서의 이러한 더 높은 온도는 수소화탈금속화 및 수소화탈염소화 반응을 수행하는 것을 가능하게 한다. 따라서, 단계 a)의 반응 섹션의 출구 온도는 단계 a)의 반응 섹션의 입구 온도보다 일반적으로 적어도 3°C, 바람직하게는 적어도 5°C만큼 높다.

[0089] 단계 a)에서의 온도는, 이것이 평균 온도(WABT), 반응 섹션의 입구 온도, 또는 또한 반응 섹션의 입구와 출구 사이의 단계 a)에서의 온도 상승이든, 특히 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 일부의 리사이클 레이트(rate)에 의해 및/또는 리사이클링된 유출물의 온도에 의해 제어될 수 있다.

[0090] 단계 a)의 반응 섹션의 입구와 출구 사이의 온도 차이는 가스(수소) 또는 액체 냉각 스트림, 특히 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 일부의 주입과 양립가능하다.

[0091] 단계 a)의 반응 섹션의 입구와 출구 사이의 온도 차이는 반응 섹션에서 수행되는 화학 반응의 발열성(exothermicity)에 전적으로 기인하며, 따라서 가열 수단(오븐, 열 교환기 등)의 사용 없이 양립가능하다.

[0092] 단계 a)의 반응 섹션의 입구 온도는 135 내지 397°C, 바람직하게는 240 내지 347°C이다.

[0093] 단계 a)의 반응 섹션의 출구 온도는 138 내지 400°C, 바람직하게는 243 내지 350°C이다.

[0094] 본 발명에 따르면, 디올레핀 전환의 감소에 의해 그 자체에서 나타나는 단계 a)의 촉매의 비활성화를 제한하기에 충분한 온도에서 그리고 하나의 그리고 동일한 단계에서 디올레핀의 수소화 및 수소화탈금속화 반응의 일부를 수행하는 것이 유리하다. 이러한 동일한 단계는 또한 수소화 반응, 특히 올레핀 및 디올레핀의 일부의 수소화를 위한 반응으로부터의 열로부터 이익을 얻는 것이 가능하며, 이러한 단계에서 증가하는 온도 프로파일을 갖고 따라서 촉매 수소화 섹션과 촉매 수소화처리 섹션 사이에 가열 디바이스에 대한 필요성을 제거할 수 있

다.

[0095] 반응 섹션은 적어도 하나의 수소화 촉매의 존재 하에, 유리하게는 140 내지 400℃, 바람직하게는 240 내지 350℃, 특히 바람직하게는 260 내지 330℃의 평균 온도(또는 하기 정의된 바와 같은 WABT), 1.0 내지 10.0 MPa abs., 바람직하게는 1.5 내지 8.0 MPa abs.의 부분적인 수소 압력, 및 0.1 내지 10.0 h⁻¹, 바람직하게는 0.2 내지 5.0 h⁻¹, 매우 바람직하게는 0.3 내지 3.0 h⁻¹의 시간당 공간 속도(HSV)에서 수소화를 수행한다.

[0096] 본 발명에 따르면, 반응 섹션의 "평균 온도"는 당업자에게 잘 알려진, 중량-평균층 온도(WABT)에 대응한다. 평균 온도는 유리하게는 사용되는 촉매 시스템, 장비의 아이템들, 이들의 구성에 따라서 결정된다. 평균 온도(또는 WABT)는 다음과 같이 계산된다:

$$WABT = (T_{inlet} + T_{outlet})/2$$

[0097]

[0098] 여기서, T_{inlet}: 반응 섹션의 입구에서의 유출물의 온도, T_{outlet}: 반응 섹션의 출구에서의 유출물의 온도이다. 다르게 지시되지 않는 한, 반응 섹션의 "평균 온도"는 사이클 시작 조건에서 주어진다.

[0099] 시간당 공간 속도(HSV)는 여기서 촉매(들)의 볼륨에 대한, 선택적으로 사전처리된, 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료의 볼륨 당 시간당 유량의 비로서 규정된다.

[0100] 수소 커버리지는, 15℃ 에서, 리사이클링된 분류를 고려하지 않고, 특히 단계 c)로부터 기인되는 리사이클링된 액체 유출물을 고려하지 않고, 선택적으로 사전처리된 "새로운" 공급원료, 즉 처리될 공급원료의 볼륨 당 유량에 대한, 표준 온도 및 압력 조건 하에서 취해진, 수소의 볼륨 당 유량의 비로(공급원료의 m³ 당 H₂ 의 Sm³ 로 표시된, 표준 m³ 로) 규정된다.

[0101] 단계 a)의 상기 반응 섹션에 공급되는 수소(H₂)를 포함하는 가스 스트림의 양은, 유리하게는 수소 적용범위가 공급원료의 m³ 당 100 내지 1500 Sm³ 수소(Sm³/m³), 바람직하게는 공급원료의 m³ 당 200 내지 1000 Sm³ 수소(Sm³/m³), 바람직한 방식으로 공급원료의 m³ 당 250 내지 800 Sm³ 수소(Sm³/m³) 이도록 된다.

[0102] 유리하게는, 상기 단계 a)의 반응 섹션은 1 내지 5개의 반응기, 바람직하게는 2 내지 5개의 반응기를 포함하고, 특히 바람직하게는 2개의 반응기를 포함한다. 여러개의 반응기들을 포함하는 수소화 반응 섹션의 이점은, 촉매층(들)의 막힘의 위험을 감소시키고 따라서 막힘으로 인한 유닛의 셧다운을 방지하는 것을 가능하게 하는 다른 한편으로, 공급원료의 최적화된 처리에 있다.

[0103] 바람직한 대안 형태에 따르면, 이들 반응기는 교환가능 반응기 시스템에 대해 "PRS" 또는 또한 다른 "리드 및 래그"로도 알려져 있는, 교환가능 모드로 작동한다. PRS 모드에서 적어도 2개의 반응기들의 조합은, 반응기를 격리시키고, 사용된 촉매를 배출시키며, 새로운 촉매로 반응기를 재충전하고, 프로세스를 셧다운하지 않고 상기 반응기를 다시 사용하도록 복귀시키는 것을 가능하게 한다. PRS 기술은 특히 특허 FR 2 681 871에 설명된다.

[0104] 특히 바람직한 대안 형태에 따르면, 단계 a)의 수소화 반응 섹션은 교환가능 모드로 작동하는 2개의 반응기를 포함한다.

[0105] 유리하게는, 반응기 내부, 예를 들어 필터 플레이트 타입은 반응기(들)의 막힘을 방지하는데 사용될 수 있다. 필터 플레이트의 예는 특허 FR 3 051 375 에 설명된다.

[0106] 유리하게는, 상기 수소화 촉매는 지지체, 바람직하게는 무기성 지지체 및 수소화-탈수소화 작용기를 포함한다.

[0107] 대안 형태에 따르면, 수소화-탈수소화 작용기는, 바람직하게는 니켈 및 코발트로부터 선택되는 VIII족으로부터의 적어도 하나의 원소, 및 바람직하게는 몰리브덴 및 텅스텐으로부터 선택되는 VIB족으로부터의 적어도 하나의 원소를 특히 포함한다. 이러한 대안 형태에 따르면, VIB 및 VIII족으로부터의 금속 원소의, 산화물로서 표현되는, 총 함량은 촉매의 총 중량에 대해, 바람직하게는 1 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 30 중량%이다. 금속이 코발트 또는 니켈인 경우, 금속 함량은 각각 CoO 및 NiO로 나타낸다. 금속이 몰리브덴 또는 텅스텐일 때, 금속 함량은 MoO₃ 및 WO₃ 로 각각 표시된다.

- [0108] VIII족으로부터의 금속(또는 금속들)에 대한 VIB족으로부터의 금속(또는 금속들)의, 금속 산화물로서 표현되는, 중량비는 바람직하게는 1 내지 20 이고, 바람직한 방식으로 2 내지 10 이다.
- [0109] 이러한 대안 형태에 따르면, 상기 단계 a)의 반응 섹션은, 예를 들어, 바람직하게는 무기 지지체 상에, 바람직하게는 알루미늄 지지체 상에, 0.5 중량% 내지 12 중량%의 니켈, 바람직하게는 0.9 중량% 내지 10 중량%의 니켈 (상기 촉매의 중량에 대해 산화 니켈 NiO로서 표현됨), 및 1 중량% 내지 30 중량%의 몰리브덴, 바람직하게는 3 중량% 내지 20 중량%의 몰리브덴 (상기 촉매의 중량에 대해 산화 몰리브덴 MoO₃ 으로서 표현됨)을 포함하는 수소화 촉매를 포함한다.
- [0110] 또 다른 대안 형태에 따르면, 수소화-탈수소화 작용기는 VIII족으로부터의 적어도 하나의 원소, 바람직하게는 니켈을 포함하고, 바람직하게는 그것으로 이루어진다. 이러한 대안 형태에 따르면, 니켈 산화물의 함량은 상기 촉매의 중량에 대해, 바람직하게는 1 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 30 중량%이다. 이러한 타입의 촉매는 바람직하게는 무기 지지체 상에, 바람직하게 알루미늄 지지체 상에 그 환원된 형태로 사용된다.
- [0111] 상기 수소화 촉매를 위한 지지체는 바람직하게는 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 점토 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 상기 지지체는 도펀트 화합물, 특히 산화붕소, 특히 삼산화붕소, 지르코니아, 세리아, 산화티타늄, 오산화인 및 이들 산화물의 혼합물로부터 선택된 산화물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 수소화 촉매는 인 및 선택적으로 붕소로 선택적으로 도핑된 알루미늄 지지체를 포함한다. 오산화인 P₂O₅ 이 존재할 때, 그 농도는 알루미늄의 중량에 대해 10 중량% 미만이고, 유리하게는 알루미늄의 총 중량에 대해 적어도 0.001 중량%이다. 오산화붕소 B₂O₃ 가 존재할 때, 그 농도는 알루미늄의 중량에 대해 10 중량% 미만이고, 유리하게는 알루미늄의 총 중량에 대해 적어도 0.001 중량%이다. 사용되는 알루미늄은, 예를 들어 γ(감마) 또는 η(에타) 알루미늄일 수 있다.
- [0112] 수소화 촉매는, 예를 들어 압출물의 형태이다.
- [0113] 매우 바람직하게는, 단계 a)는 상기 설명된 수소화 촉매(들) 뿐만 아니라, 또한, 알루미늄 지지체 상에, 상기 촉매의 중량에 대해, 산화 니켈 NiO로 표현되는, 1 중량% 미만의 니켈 및 적어도 0.1 중량%의 니켈, 바람직하게는 0.5 중량%의 니켈, 및 상기 촉매의 중량에 대해, 산화 몰리브덴 MoO₃으로 표현되는, 5 중량% 미만의 몰리브덴 및 적어도 0.1 중량%의 몰리브덴, 바람직하게는 0.5 중량%의 몰리브덴을 포함하는 단계 a)에서 사용되는 적어도 하나의 수소화 촉매를 사용할 수 있다. 금속들로 고도로 로딩되지 않은 이러한 촉매는 바람직하게는 상기 설명된 수소화 촉매(들)의 상류 또는 하류에 배치될 수 있다.
- [0114] 수소화 단계 a)는 수소화된 유출물, 즉 감소된 함량의 올레핀, 특히 디올레핀 및 금속, 특히 규소를 갖는 유출물을 획득하는 것을 가능하게 한다. 단계 a)의 종결시에 획득된 수소화 유출물의 불순물, 특히 디올레핀의 함량은 프로세스의 공급원료에 포함된 동일한 불순물, 특히 디올레핀의 함량에 비해 감소된다. 수소화 단계 a)는 일반적으로 초기 공급원료에 함유된 디올레핀의 적어도 40%, 바람직하게는 적어도 60% 및 또한 올레핀의 적어도 40%, 바람직하게는 적어도 60%를 전환시키는 것을 가능하게 한다. 이중 본드의 포화에 의해 발산된 열은 반응 매질의 온도를 상승시키고 수소화처리 반응, 특히 예를 들어 규소 및 염소와 같은 다른 오염물의 적어도 일부의 제거를 개시하는 것을 가능하게 한다. 바람직하게는, 초기 공급원료의 염소 및 규소의 적어도 50%, 보다 바람직하게는 적어도 75%가 단계 a) 동안 제거된다. 수소화 단계 a)의 마지막에서 획득된 수소화 유출물은 바람직하게는 직접 수소화처리 단계 b)로 보내진다.
- [0115] **수소화처리 단계 b)**
- [0116] 본 프로세스에 따르면, 처리 프로세스는 각각 적어도 하나의 수소화처리 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소화처리 반응 섹션에서 수행되는 수소화처리 단계 b)를 포함하고, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소화처리 반응 섹션에는 적어도 단계 a)로부터 기인되는 상기 수소화된 유출물 및 수소를 포함하는 제2 가스 스트림이 공급되고, 상기 수소화처리 반응 섹션은 수소화처리된 유출물을 획득하기 위해 250°C 와 430°C 사이의 평균 온도, 1.0MPa abs.와 10.0 MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h⁻¹ 와 10.0 h⁻¹ 사이의 시간당 공간 속도에서 사용된다.
- [0117] 유리하게는, 단계 b)는 당업자에게 잘 알려진 수소화처리 반응, 및 보다 구체적으로는 방향족의 수소화, 수소화 탈황 및 수소화탈질소화(hydrodenitrogenation)와 같은 수소화처리 반응을 이용한다. 더욱이, 나머지 할로

겐화 화합물 및 올레핀의 수소화 및 또한 수소화탈금속화가 계속된다.

- [0118] 상기 수소화처리 반응 섹션은 유리하게는 수소화 단계 a)의 반응 섹션에 사용된 것과 동등한 압력에서, 그리고 일반적으로 수소화 단계 a)의 반응 섹션의 것보다 더 높은 평균 온도에서 사용된다. 따라서, 상기 수소화처리 반응 섹션은 유리하게는 250 내지 430°C, 바람직하게는 280 내지 380°C의 평균 수소화처리 온도, 1.0 내지 10.0 MPa abs.의 수소 분압, 및 0.1 내지 10.0 h⁻¹, 바람직하게는 0.1 내지 5.0 h⁻¹, 바람직하게는 0.2 내지 2.0 h⁻¹, 바람직한 방식으로 0.2 내지 1 h⁻¹의 시간당 공간 속도(HSV)에서 사용된다. 단계 b)에서의 수소 커버리지는 유리하게는 단계 a)에 공급되는 새로운 공급원료의 m³ 당 100 내지 1500 Sm³의 수소, 바람직하게는 단계 a)에 공급되는 새로운 공급원료의 m³ 당 200 내지 1000 Sm³의 수소 및 바람직한 방식으로 단계 a)에 공급되는 새로운 공급원료의 m³ 당 250 내지 800 Sm³의 수소이다. 평균 온도(WABT), HSV 및 수소 커버리지의 정의는 앞서 설명된 것에 상응한다.
- [0119] 상기 수소화처리 반응 섹션에는, 적어도 단계 a)로부터 기인되는 상기 수소화된 유출물 및 수소를 포함하는 제2 가스 스트림이, 유리하게는 제1 작동 반응기의 제1 촉매층의 레벨에서, 공급된다. 선택적으로, 상기 단계 b)의 반응 섹션에는 또한 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 적어도 일부가 공급될 수 있다.
- [0120] 유리하게는, 상기 단계 b)는 n개의 촉매층들을 갖는 적어도 하나, 바람직하게는 1 내지 5개의 고정층 반응기(들)을 포함하는 수소화처리 반응 섹션에서 수행되고, n은 1 이상의 정수, 바람직하게는 1 내지 10의 정수, 바람직한 방식으로 2 내지 5의 정수이며, 상기 층(들)은 각각 적어도 하나, 바람직하게는 10개 이하의 수소화처리 촉매(들)를 포함한다. 반응기가 여러개의 촉매층들, 즉 적어도 2개, 바람직하게는 2개 내지 10개, 바람직한 방식으로 2개 내지 5개의 촉매층들을 포함할 때, 상기 촉매층들은 상기 반응기 내에 바람직하게 일렬로 배열된다.
- [0121] 단계 b)가 수개의 반응기, 바람직하게는 2개의 반응기를 포함하는 수소화처리 반응 섹션에서 수행될 때, 이들 반응기는 직렬 및/또는 병렬 및/또는 교환가능(또는 PRS) 모드 및/또는 스윙 모드로 작동할 수 있다. 다양한 선택적인 작동 모드, PRS 모드(또는 리드 및 래그) 및 스윙 모드는 당업자에게 잘 알려져 있고, 유리하게는 위에 규정된다.
- [0122] 본 발명의 다른 실시예에서, 상기 수소화처리 반응 섹션은 n개의 촉매층을 포함하는 단일 고정층 반응기를 포함하며, n은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 10, 바람직한 방식으로 2 내지 5의 정수이다.
- [0123] 특히 바람직한 실시예에서, 단계 a)의 수소화 반응 섹션은 교환가능한 모드로 작동하는 2개의 반응기를 포함하고, 이어서 단일 고정층 반응기를 포함하는 단계 b)의 수소화처리 반응 섹션을 포함한다.
- [0124] 유리하게는, 상기 단계 b)에서 사용되는 상기 수소화처리 촉매는 특히 석유 커트의 처리에 사용되는 공지된 수소화탈금속화, 수소화처리 또는 규소 소기 촉매, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 공지된 수소화탈금속화 촉매는, 예를 들어 특허 EP 0 113 297, EP 0 113 284, US 5 221 656, US 5 827 421, US 7 119 045, US 5 622 616 및 US 5 089 463 에 기재된 것들이다. 공지된 수소화처리 촉매는, 예를 들어 특허 EP 0 113 297, EP 0 113 284, US 6 589 908, US 4 818 743 또는 US 6 332 976 에 기재된 것들이다. 공지된 규소 소기 촉매는, 예를 들어 특허 출원 CN 102051202 및 US 2007/080099 에 기재된 것들이다.
- [0125] 특히, 상기 수소화처리 촉매는 지지체, 바람직하게는 무기 지지체, 및 수소화탈수소화 작용기를 갖는 적어도 하나의 금속 원소를 포함한다. 수소화-탈수소화 작용기를 갖는 상기 금속 원소는, 바람직하게는 니켈 및 코발트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 VIII족 원소, 및/또는 바람직하게는 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 VIB족 원소를 유리하게 포함한다. VIB 및 VIII족으로부터의 금속 원소의, 산화물로서 표현되는, 총 함량은 촉매의 총 중량에 대해, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 35 중량%이다. 금속이 코발트 또는 니켈일 때에, 금속 함량은 각각 CoO 및 NiO로 나타낸다. 금속이 몰리브덴 또는 텅스텐일 때, 금속 함량은 MoO₃ 및 WO₃로 각각 표현된다. VIII족으로부터의 금속(또는 금속들)에 대한 VIB족으로부터의 금속(또는 금속들)의, 금속 산화물로서 표현되는, 중량비는 바람직하게는 1.0 내지 20 이고, 바람직한 방식으로 2.0 내지 10 이다. 예를 들어, 프로세스의 단계 b)의 수소화처리 반응 섹션은, 무기 지지체, 바람직하게는 알루미나 지지체 상에, 수소화처리 촉매의 총 중량에 대해, 산화니켈 NiO로서 표현되는 0.5 중량% 내지 10 중량%의 니켈, 바람직하게는 1 중량% 내지 8 중량%의 니켈, 및 수소화처리 촉매의 총 중량에 대해 산화몰리브덴 MoO₃로서 표현되는, 1.0 중량% 내지 30 중량%의 몰

리브덴, 바람직하게는 3.0 중량% 내지 29 중량%의 몰리브덴을 포함하는 수소화처리 촉매를 포함한다.

[0126] 상기 수소화처리 촉매의 지지체는 유리하게는 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 점토 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 상기 지지체는 부가적으로 도펀트 화합물, 특히 산화붕소, 특히 삼산화붕소, 지르코니아, 세리아, 산화티타늄, 오산화인 및 이들 산화물의 혼합물로부터 선택된 산화물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 수소화처리 촉매는 알루미늄 지지체, 바람직한 방식으로 인 및 선택적으로 붕소로 도핑된 알루미늄 지지체를 포함한다. 오산화인 P_2O_5 이 존재할 때, 그 농도는 알루미늄의 중량에 대해 10 중량% 미만이고, 유리하게는 알루미늄의 총 중량에 대해 적어도 0.001 중량%이다. 오산화붕소 B_2O_3 가 존재할 때, 그 농도는 알루미늄의 중량에 대해 10 중량% 미만이고, 유리하게는 알루미늄의 총 중량에 대해 적어도 0.001 중량%이다. 사용되는 알루미늄은, 예를 들어 γ (감마) 또는 η (에타) 알루미늄일 수 있다.

[0127] 상기 수소화처리 촉매는, 예를 들어 압출물의 형태이다.

[0128] 유리하게는, 상기 프로세스의 단계 b)에서 사용된 상기 수소화처리 촉매는 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면을 나타낸다. 상기 수소화처리 촉매의 비표면은, 유리하게는 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 바람직하게는 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 특히 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하이다. 수소화처리 촉매의 비표면은 BET 방법에 의해 측정되고, 즉 정기간행물 *The Journal of the American Chemical Society*, 60, 309 (1938)에 기재된 Brunauer-Emmett-Teller 방법으로부터 유도되는 표준 ASTM D 3663-78에 따라 질소 흡착에 의해 결정된 비표면이다. 이러한 비표면은 오염물질, 특히 규소와 같은 금속들의 제거를 추가로 개선시킬 수 있게 한다.

[0129] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 전술한 바와 같은 수소화처리 촉매는 부가적으로 산소 및/또는 질소 및/또는 황을 함유하는 하나 이상의 유기 화합물을 포함한다. 이러한 촉매는 종종 용어 "첨가된 촉매(additivated catalyst)"로 표시된다. 일반적으로, 유기 화합물은 카르복실, 알코올, 티올, 티오에테르, 술폰, 술폰시드, 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 아민, 니트릴, 이미드, 옥심, 우레아 및 아미드 작용기로부터 또한 선택된 하나 이상의 화학적 작용기를 포함하는 화합물 또는 푸란 고리 또는 당을 또한 포함하는 화합물로부터 선택된다.

[0130] 유리하게는, 수소화처리 단계 b)는 수소화 단계 a) 후에 적어도 80% 및 바람직하게는 모든 나머지 올레핀의 수소를 가능하게 할 뿐만 아니라, 방향족 화합물, 금속 화합물, 황 화합물, 질소 화합물, 할로겐 화합물(특히 염소 화합물) 및 산소 화합물과 같은 공급원료에 존재하는 다른 불순물의 적어도 부분적인 전환을 가능하게 한다. 바람직하게는, 단계 b)의 출구에서의 질소 함량은 100 중량ppm 미만이다. 단계 b)는 또한 금속의 함량과 같은 오염물질의 함량, 특히 규소 함량을 추가로 감소시키는 것을 가능하게 할 수 있다. 바람직하게는 단계 b)의 출구에서의 금속 함량은 10 중량ppm 미만, 바람직한 방식으로 2 중량ppm 미만이고, 규소 함량은 5 중량ppm 미만이다.

[0131] 처리될 초기 공급원료에서 황 화합물의 함량에 따라, 황화제를 함유하는 스트림은 수소화 단계 a) 및/또는 수소화처리 단계 b)의 상류 및/또는 수소화분해 단계 중 하나의 상류에, 존재한다면, 바람직하게는 수소화 단계 a) 및/또는 수소화처리 단계 b)의 상류에 주입되어 촉매의 활성 엔티티(황화된 형태)를 형성 또는 유지하기에 충분한 양의 황을 보장할 수 있다. 이러한 황화 또는 황화 단계는 당업자에게 잘 알려진 방법에 의해 수행되고, 유리하게는 수소 및 황화수소의 존재 하에 황-환원성 분위기(sulfo-reductive atmosphere) 하에서 수행된다. 황화제는 H_2S 가스, 원소 황, CS_2 , 메르캅탄, 황화물 및/또는 폴리황화물, 황 화합물 또는 촉매를 황화하기 위한 목적으로 탄화수소 공급원료의 황성화에 사용되는 임의의 다른 황-함유 화합물을 포함하는 400°C 미만의 비점을 갖는 탄화수소 커트이다. 상기 황-함유 화합물은 유리하게는 알킬 디설파이드, 예컨대, 예를 들어 디메틸 디설파이드 (DMDS), 알킬 설파이드, 예컨대, 예를 들어 디메틸 설파이드, 티올, 예컨대, 예를 들어 n-부틸 메르캅탄 (또는 1-부탄티올), 및 tert-노닐 폴리설파이드 타입의 폴리설파이드 화합물로부터 선택된다. 촉매는 또한 탈황될 공급원료에 포함된 황에 의해 황화될 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 황화제 및 탄화수소 공급원료의 존재 하에 인 시츄로 황화된다. 매우 바람직하게는, 촉매는 다이메틸 다이설파이드로 첨가된 공급원료의 존재 하에 인 시츄로 황화된다.

[0132] 분리 단계 c)

[0133] 본 발명에 따르면, 처리 프로세스는 단계 b)로부터 기인되는 수소화처리된 유출물이 공급되는 분리 단계 c)를 포함하고, 상기 단계는 적어도 제1 가스 유출물 및 일부가 단계 a)의 상류에서 리사이클링되는 액체 유출물을

획득하기 위해, 200℃ 와 450℃ 사이의 온도 및 단계 b)의 압력과 실질적으로 동일한 압력에서 수행된다.

- [0134] 상기 분리 단계 c)는 또한 당업자에게 HHP(Hot High Pressure Separator)라는 명칭으로 알려진, 고압 또는 중압 고온 분리 단계로 칭해지는 분리 단계이다. 따라서, 이러한 단계 c)는 바람직하게는 "고온 고압" 분리를 사용하며, 압력은 단계 b)의 작동 압력과 실질적으로 동일하다. 용어 "단계 b)의 압력과 실질적으로 동일한 압력"은 단계 b)의 압력에 대해, 0 내지 1 MPa, 바람직하게는 0.005 내지 0.3 MPa, 특히 바람직하게는 0.01 내지 0.2 MPa의 압력 차이를 갖는 단계 b)의 압력을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 단계 c)의 압력은 압력 강하에 의해 감소된 단계 b)의 압력이다.
- [0135] 분리가 수행되는 온도는 200 내지 450℃, 바람직하게는 220 내지 330℃, 및 특히 바람직하게는 240 내지 300℃이다. 바람직한 대안 형태에 따르면, 그리고 가장 많은 열을 회수하는 관점에서, 분리는 가능한 가장 높지만 단계 b)의 출구 온도 이하인 온도에서 수행되며, 이는 단계 b)로부터의 유출물의 재가열(및 따라서 열의 필요)을 회피하거나 제한하는 것을 가능하게 한다. 또 다른 대안 형태에 따르면, 단계 b)로부터의 유출물은 분리 전에 재가열되거나 냉각될 수 있다.
- [0136] 유리하게는, 단계 c)로부터 기인되는 리사이클링된 액체 유출물의 양, 즉 획득된 생성물의 리사이클링된 분류는, 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료, 즉 전체 프로세스에 공급되는 처리될 공급원료에 대한 단계 c)로부터의 리사이클 스트림의 중량비가 10 이하, 바람직하게는 7 이하, 바람직하게는 0.001 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 바람직한 방식으로 0.1 이상이 되도록 조정된다. 바람직하게는, 단계 c)로부터 기인되는 리사이클링된 액체 유출물의 양은 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료에 대한 리사이클 스트림의 중량비가 0.01 내지 10, 바람직하게는 0.1 내지 7, 특히 바람직하게는 0.2 내지 5가 되도록 조정된다. 이러한 리사이클 레이트는 단계 a)에서 온도의 상승을 제어하는 것을 가능하게 한다. 이는 리사이클 레이트가 높을 때, 공급원료의 회석 레이트가 높고, 특히 디올레핀의 수소화 반응으로 인해, 단계 a)의 반응 섹션의 시작에서의 온도의 상승이, 따라서 회석 효과에 의해 제어가능하기 때문이다.
- [0137] 분리 단계는 유리하게는 당업자에게 공지된 임의의 방법, 예컨대, 예를 들어, 하나 이상의 분리기(들)(드럼(들)) 및/또는 하나 이상의 스트리핑 칼럼의 조합에 의해 수행될 수 있으며, 상기 분리기(들)(드럼(들)) 및/또는 칼럼에는 선택적으로 스트리핑 가스, 예를 들어 수소-풍부 가스 스트림이 공급될 수 있다. 바람직하게는, 단계 c)는 단일 분리기(드럼)로 수행된다.
- [0138] 고압 및 고온 분리는, 한편으로는, 액체 유출물의 일부의 고온 리사이클에 의한 에너지의 회수를 최대화하는 것을 가능하게 한다. 이는 단계 a)에서 필수적인 입구 온도에 도달하기 위한 에너지가 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 일부의 열에 의해 적어도 부분적으로 기여되기 때문이며, 또한 검의 형성을 방지하기 위해 200℃ 초과 온도를 넘어 공급원료의 직접 가열에 의한 선택적인 사전가열을 감소, 실제로 심지어 제거하는 것을 가능하게 하기 때문이다. 또한, 액체 유출물의 적어도 일부를 고압에서 리사이클링한다는 사실은 단계 a)에서의 그 가압을 위한 에너지를 절약하는 것을 가능하게 한다.
- [0139] 다른 한편으로, 고압 및 고온 분리는 단계 a)에서 리사이클링된 액체 유출물에 함유된 경질 분류(175℃ 이하의 비점을 갖는 화합물 또는 나프타를 포함하는 탄화수소 컷)의 양을 최소화하는 것을 가능하게 한다. 이러한 온도에서, 실질적으로 모든 경질 분류의 유출물(나프타)은 분리/세척 단계 d)로 가스 유출물로서 떠나는 반면, 액체 상으로서, 주로 공급원료의 중질 분류(175℃ 초과 온도의 비점을 갖는 화합물 또는 중간 증류액을 포함하는 탄화수소 컷)가 존재한다. 이러한 방식으로, pH2p가 단계 a)에서 선호되는 데, 왜냐하면 경질 분류(나프타)는 고압 및 고온 분리 동안 적어도 부분적으로 제거되지 않으면 부분적으로 증발하고 pH2p를 낮출 수 있기 때문이다. 나프타를 포함하는 경질 분류의 제거는, 압력 감소에 연관된 에너지 손실의 결과로서 이러한 사용이 바람직하지 않더라도, 단계 c)에서 사용되는 적어도 하나의 분리기의 상류에 약간의 압력 감소에 의해 선택적으로 증가될 수 있다. 나프타를 포함하는 경질 분류의 제거를 증가시키기 위한 또 다른 옵션은, 예를 들어 단계 c)에서 수소-풍부 가스를 주입함으로써 스트리핑을 수행하는 것으로 이루어질 수 있다.
- [0140] 바람직한 대안 형태에 따르면, 단계 c)로부터 기인되는 수소화처리된 액체 유출물의 적어도 일부는 유리하게는, 공급 원료 및 수소의 온도 및 유량에 따라, 수소화 단계 a)의 상류에서, 리사이클링되기 전에, 냉각, 또는 필수적이거나 사전가열되거나, 분리 단계 c)의 출구에서와 동일한 온도에서 유지될 수 있어서, 단계 c)로부터 기인되는 상기 액체 유출물의 적어도 일부 및 수소-풍부 가스와 혼합물로서 상기 공급 원료를 포함하는, 유입 스트림의 온도는 140 내지 400℃, 바람직하게는 220 내지 350℃, 특히 바람직하게는 260 내지 330℃이다.
- [0141] 분리 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 적어도 일부가 수소화 단계 a)의 상류에서 리사이클링되기 전에 사

전가열되는 경우에, 상기 유출물은 선택적으로 수소화 단계 a)의 상류에서 리사이클링되기 전에 적어도 하나의 교환기 및/또는 적어도 하나의 오븐을 통과하여, 상기 리사이클링된 액체 유출물의 온도를 조정한다.

[0142] 분리 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 적어도 일부가 수소화 단계 a)의 상류에서 리사이클링되기 전에 냉각되는 경우에, 상기 유출물은 선택적으로 수소화 단계 a)의 상류에서 리사이클링되기 전에 적어도 하나의 교환기 및/또는 적어도 하나의 냉각 타워를 통과하여, 상기 리사이클링된 액체 유출물의 온도를 조정한다.

[0143] 필요하다면 냉각 또는 사전가열될 수 있거나, 또는 분리 단계 c)의 출구와 동일한 온도로 유지될 수 있는, 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 적어도 일부의 수소화 단계 a)의 상류의 리사이클의 사용은, 필요에 따라, 단계 a)로 진입하는 스트림의 온도를 조정하는 것을 가능하게 한다.

[0144] 대안 형태에 따르면, 공급원료는, 단계 c)로부터 기인되는 유출물의 적어도 일부와 혼합되기 전에, 최대 200°C, 바람직하게는 최대 180°C, 특히 바람직하게는 최대 150°C의 범위의 온도로 직접 가열에 의해 사전가열될 수 있다. 이러한 온도 초과에서, 직접 가열 동안 벽과의 접촉은 검 및/또는 코크스의 형성을 초래할 수 있으며, 이는 공급원료 및 또한 촉매의 층(들)을 가열하기 위한 시스템의 압력 강하 및 파울링을 야기할 수 있다. 150°C 초과, 바람직하게는 180°C 초과 및 특히 바람직하게는 200°C 초과의 온도로의 공급원료의 가열은 바람직하게는 단계 c)로부터 기인되는 유출물의 적어도 일부에 의한 간접 가열에 의해 수행된다.

[0145] 따라서, 공급원료의 150°C 초과, 바람직하게는 180°C 초과, 특히 바람직하게는 200°C 초과의 온도 상승은 가열된 벽과의 접촉에 의해서가 아니라 더 뜨거운 액체와의 혼합에 의해 야기된다. 이는 고온을 국부적으로 제한하는 것을 가능하게 한다. 이는, 열 교환기 또는 오븐에서의 가열 동안, 주어진 설정 온도 T에 도달하기 위해, 고온 측 상의 온도가 경제적으로 열 전달을 수행하도록 T보다 커야 하기 때문이다. 벽을 통한 열 플럭스(heat flux)가 먼저 상기 벽의 양쪽 측면들 및 교환 표면적 상의 온도 차이에 의존한다는 것은 당업자에게 잘 알려져 있다. 저온 측면과 고온 측면 사이의 작은 온도 차이는, 주어진 양의 열교환에 대해, 더 큰 교환 표면적을 포함할 것이다. 이는 통상적으로 스킨 온도로서 공지된, 원하는 온도보다 높은 저온 유체와 접촉하는 벽의 온도를 초래한다. 따라서, 고온 유체와 혼합함으로써 가열하는 것은 스킨 온도 효과를 방지하고 따라서 고온 존을 제한하는 것을 가능하게 한다. 따라서, 불활성 고온 액체와의 혼합에 의한 이러한 타입의 가열은, 불포화 수소화의 반응을, 바람직하게는 가능한 한 낮은 온도에서 개시하면서, 반응성 엔티티의 회석 효과에 의해 이들 반응의 발열성을 제어하기 위해, 바람직하지 않은 반응, 예를 들어 디올레핀의 폴리머화(검의 형성) 및/또는 코크스의 형성을 제한하고, 단계 a)에서 스트림의 입구 온도를 조정하는 것을 가능하게 한다.

[0146] 또 다른 대안 형태에 따르면, 공급원료는 단계 c)로부터 기인되는 유출물의 적어도 일부에 의한 간접 가열로써 완전히 가열된다. 이러한 경우, 공급원료는 단계 c)로부터 기인되는 유출물의 적어도 일부와 혼합되기 전에 사전가열되지 않는다.

[0147] 따라서, 반응에 필수적인 에너지 및 보다 구체적으로 이중 본드의 포화를 위한 반응의 활성화에 필수적인 최소 온도의 조정은 주로 단계 a)의 상류에서, 플라스틱 열분해 오일 및 수소-풍부 가스를 포함하는 상기 공급원료를, 선택적으로 온도에서의 조정을 거치고 바람직하게는 사전가열 또는 냉각되고 특히 바람직하게는 사전가열된, 분리 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 일부의 리사이클링과 혼합함으로써 달성된다.

[0148] 또 다른 가열 스트림은 유리하게는 수소 공급으로부터 기원하는 수소-풍부 가스 유출물 및/또는 분리 단계 d)로부터 기원하는 가스 유출물로 이루어진다. 수소 공급으로부터 기원하는 이러한 수소-풍부 가스 유출물 및/또는 분리 단계 d)로부터 기원하는 가스 유출물의 적어도 일부는 유리하게는 단계 c)로부터 기원하는 액체 유출물의 적어도 일부와의 혼합물로서 또는, 별도로 단계 a)의 상류에서 주입된다. 따라서, 수소-풍부 가스 스트림은 유리하게는, 바람직하게는 적어도 하나의 교환기 및/또는 적어도 하나의 오븐을 통한 선택적인 통과에 의해, 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 가열 수단에 의해, 액체 유출물의 적어도 일부와의 혼합물로서 사전가열되거나 혼합 전에 별도로 사전가열될 수 있다.

[0149] **분리 단계 d)**

[0150] 본 발명에 따르면, 처리 프로세스는, 제1 가스 유출물 및 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 또 다른 일부 및 수성의 용액이 공급되는, 유리하게 적어도 세척/분리 섹션에서 수행되는, 분리 단계 d)를 포함하고, 상기 단계는 적어도 제2 가스 유출물, 수성의 유출물 및 탄화수소 유출물을 획득하기 위해, 20°C 와 200°C 미만 사이의 온도 및 단계 c)의 압력과 실질적으로 동일하거나 그보다 더 낮은 압력에서 수행된다.

[0151] 분리 단계 d)는, 또한 CHPS(Cold High Pressure Separator)라는 이름으로 당업자에게 공지된, 고압 또는 중압

저온 녹아웃 드럼(knockout drum)이라고 불리는 적어도 하나의 녹아웃 드럼에서 수행된다. 따라서, 이러한 단계 d)는 바람직하게는 "저온 고압" 분리기를 사용하며, 압력은 단계 c)의 작동 압력과 실질적으로 동일하다.

용어 "단계 c)의 압력과 실질적으로 동일한 압력"은 단계 c)의 압력에 대해 0 내지 1 MPa, 바람직하게는 0.005 내지 0.3 MPa, 및 특히 바람직하게는 0.01 내지 0.2 MPa의 압력 차이를 갖는 단계 c)의 압력을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 단계 d)의 압력은 압력 강하에 의해 감소된 단계 c)의 압력이다. 단계 c)의 작동 압력과 실질적으로 동일한 압력에서 분리 단계 d)의 적어도 일부를 작동시킨다는 사실은 추가로 수소의 리사이클링을 용이하게 한다.

- [0152] 분리 단계 d)는 또한 단계 c)의 압력보다 낮은 압력에서 수행될 수 있다.
- [0153] 분리 단계 d)는 또한 단계 c)의 작동 압력과 실질적으로 동일한 압력에서의 (제1) 분리 단계 이후에, 이어서 단계 d)의 각각의 선행하는 분리 단계와 동일하거나 낮은 온도 및 그보다 낮은 압력에서 수행되는 적어도 하나의 다른 분리 단계를 포함할 수 있다.
- [0154] 단계 d)의 분리가 수행되는 온도는 20 내지 200°C 미만, 바람직하게는 25 내지 120°C, 특히 바람직하게는 30 내지 70°C이다.
- [0155] 염화암모늄 염의 침전으로 인해 라인에서의 막힘(plugging)의 위험 시에는 이러한 온도 범위에서 작동하는 것 (및 따라서 수소화전환된 유출물을 과도하게 냉각시키지 않는 것)이 중요하다.
- [0156] 단계 d)의 세척/분리 섹션은 적어도 부분적으로 세척 및 분리 장비의 공통 또는 개별 아이템들에서 수행될 수 있고, 이들 장비의 아이템들 (다양한 압력 및 온도에서 작동될 수 있는 녹다운 드럼, 펌프, 열교환기, 세척 칼럼 등)은 잘 알려져 있다. 분리 단계 d)는, 예를 들어, 회수된 수성의 분류로부터 사워수(sour water)를 스트리핑하기 위한 칼럼(사워수 스트리퍼로도 공지됨), 리사이클링 전에 수소-풍부 가스를 정제하기 위해 사워 가스를 세척하기 위한 칼럼, 용해된 가스를 제거하기 위해 세척된 액체 유출물의 안정화를 위한 칼럼을 포함할 수 있다.
- [0157] 하나(또는 2개)의 수소화분해 단계가 존재할 때(아래에서 설명됨), 이러한 단계 d)에는 또한 선택적인 수소화분해 단계로부터 기인되는 수소화분해된 유출물의 적어도 일부가 공급될 수 있다.
- [0158] 단계 d)의 마지막에서 획득된 가스 유출물은 유리하게는 수소를 포함하고, 바람직하게는 적어도 80 vol%, 바람직하게는 적어도 85 vol%의 수소를 포함한다. 유리하게는, 상기 가스 유출물은, 존재할 때 수소화 단계 a) 및/또는 수소화처리 단계 b) 및/또는 수소화분해 단계 또는 상기 수소화분해 단계 f)로 적어도 부분적으로 리사이클링될 수 있고, 리사이클링 시스템이 정제 섹션을 포함하는 것이 가능하다.
- [0159] 가스 유출물은 또한 적어도 하나의 수소-풍부 가스 및/또는 경질 탄화수소, 특히 에탄, 프로판 및 부탄을 회수할 목적으로 부가적인 분리(들)의 대상을 형성할 수 있으며, 이는 유리하게는 올레핀의 전체 수율을 증가시키기 위해 스팀 분해 단계 g)의 하나 이상의 노에 개별적으로 또는 혼합물로서 보내질 수 있다.
- [0160] 단계 d)의 마지막에서 획득된 수성의 유출물은 유리하게는 암모늄 염 및/또는 염산을 포함한다.
- [0161] 이러한 분리 단계 d)는, 특히 물에서의 용해가 뒤따르는 단계 a) 및 b) 동안, HCl 형태의 염소화된 화합물의 수소화에 의해 배출된, 염화 이온과 특히 단계 b) 동안 NH₃ 형태의 질소-화합물의 수소화에 의해 생성되고/되거나 물에서의 용해가 뒤따르는 아민의 주입에 의해 도입되는, 암모늄 이온 사이의 반응에 의해 형성된, 염화암모늄 염을 제거하는 것을 가능하게 하고, 따라서 염화암모늄 염의 침전으로 인해, 특히 운반 라인들 및/또는 본 발명의 프로세스의 섹션들 및/또는 스팀 분해기로의 운반을 위한 라인들에서 막힘 위험을 제한한다. 또한, 수소 이온과 염화 이온의 반응에 의해 형성된 염산을 제거하는 것도 가능하게 한다.
- [0162] 처리될 초기 공급원료에서 염소화된 화합물의 함량에 따라, 예를 들어, 모노에탄올아민, 디에탄올아민 및/또는 모노디에탄올아민과 같은 아민을 함유하는 스트림은, 각각의 촉매 단계의 상류에서, 바람직하게는 수소화 단계 a)의 상류 및/또는 수소화처리 단계 b)의 상류에서, 바람직하게는 수소화 단계 a)의 상류에서 주입될 수 있어서, 충분한 양의 암모늄 이온이 수소화처리 단계 동안 형성된 염화물 이온과 조합하는 것을 보장하고, 따라서 염산의 형성을 제한하고 따라서 분리 섹션의 하류에서의 부식을 제한하는 것을 가능하게 한다.
- [0163] 유리하게는, 분리 단계 d)는, 세척/분리 섹션의 상류에, 가스 유출물 및 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 또 다른 일부의 혼합물 내로, 수성의 용액의 주입, 바람직하게는 물의 주입을 포함하여, 적어도 부분적으로 염화암모늄 염 및/또는 염산을 용해시키고 따라서 염소화된 불순물의 제거를 개선시키고 염화암모늄 염의 축적으

로 인한 막힘의 위험을 감소시킨다,

- [0164] 본 발명의 선택적 실시예에서, 분리 단계 d)는 가스 유출물 및 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 또 다른 일부의 혼합물 내로 수성의 용액의 주입 이후에, 유리하게는 암모늄 염으로 충전된 적어도 하나의 수성의 유출물, 세척된 액체 탄화수소 유출물 및 부분적으로 세척된 가스 유출물을 획득하는 것을 가능하게 하는 분리 페이즈(phase)를 포함하는 세척/분리 섹션을 포함한다. 암모늄 염으로 충전된 수성의 유출물 및 세척된 액체 탄화수소 유출물은, 후속하여 상기 탄화수소 유출물 및 상기 수성의 유출물을 획득하기 위해 녹아웃 드럼에서 분리될 수 있다. 상기 부분적으로 세척된 가스 유출물은, 병렬로, 바람직하게는 수소화처리된 유출물 내로 주입되는 수성의 용액과 동일한 성질의, 수성 스트림에 대해 역류로 순환되는 세척 칼럼 내로 도입될 수 있고, 이는 부분적으로 세척된 가스 유출물에 함유된 염화수소 산을, 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히, 제거하고 따라서 바람직하게는 본질적으로 수소를 포함하는, 상기 가스 유출물 및 산성의 수성의 스트림을 획득하는 것을 가능하게 한다. 녹아웃 드럼으로부터 기인되는 상기 수성의 유출물은, 선택적으로 상기 산성의 수성의 스트림과 혼합될 수 있고, 선택적으로 상기 산성의 수성의 스트림과의 혼합물로서, 세척/분리 섹션의 상류에서 상기 수성의 용액 및/또는 세척 칼럼에서 상기 수성 스트림을 분리 단계 d)에 공급하기 위한 물 리사이클링 회로에서, 사용될 수 있다. 상기 물 리사이클링 회로는 물의 공급부 및/또는 염기성 용액의 공급부 및/또는 용해된 염을 배출하는 것이 가능한 블리드를 포함할 수 있다.
- [0165] 분리 단계 d)로부터 기인되는 탄화수소 유출물은 부분적으로 또는 완전히, 스팀 분해 유닛의 입구로 또는 선택적인 분류화 단계 d)로 직접 보내진다. 바람직하게는, 액체 탄화수소 유출물은 부분적으로 또는 완전히, 바람직하게는 완전히, 분류화 단계 e)로 보내진다.
- [0166] **분류화 단계 e) (선택적)**
- [0167] 본 발명에 따른 프로세스는 적어도 제3 가스 스트림 및 적어도 2개의 액체 탄화수소 스트림을 획득하기 위해, 단계 d)로부터 기인되는 탄화수소 유출물의, 전부 또는 일부, 바람직하게는 전체를 분류화하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 2개의 액체 탄화수소 스트림은 175°C 이하, 특히 80 내지 175°C의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 적어도 제1 탄화수소 커트 (나프타 커트), 및 175°C 초과인 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소 커트 (중간 증류액 커트)이다.
- [0168] 단계 e)는 특히, 액체 탄화수소 유출물에 용해된 가스들, 예컨대 예를 들어, 암모니아, 황화수소 및 1 내지 4개의 탄소 원자들을 갖는 경질 탄화수소들을 제거하는 것을 가능하게 한다.
- [0169] 임의적인 분류화 단계 e)는 유리하게는 1.0 MPa abs. 이하, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 MPa abs.의 압력에서 수행된다.
- [0170] 하나의 실시예에 따르면, 단계 e)는 유리하게는 리플렉스 드럼을 포함하는 리플렉스 회로가 구비된 적어도 하나의 스트리핑 칼럼을 포함하는 섹션에서 수행될 수 있다. 상기 스트리핑 칼럼에는 단계 d)로부터 기인되는 액체 탄화수소 유출물 및 스팀의 스트림이 공급된다. 단계 d)로부터 기인되는 액체 탄화수소 유출물은 스트리핑 칼럼으로 진입하기 전에 선택적으로 가열될 수 있다. 따라서, 가장 경질의 화합물은 칼럼 탑으로 및 가스/액체 분리가 수행되는 리플렉스 드럼을 포함하는 리플렉스 회로 내로 혼입된다. 경질 탄화수소를 포함하는 가스 상은 가스 스트림에 리플렉스 드럼으로부터 회수된다. 175°C 이하의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 커트는 리플렉스 드럼으로부터 유리하게 인출된다. 175°C 초과인 비점을 갖는 화합물을 포함하는 탄화수소 커트는 유리하게는 스트리핑 칼럼의 바닥에서 인출된다.
- [0171] 다른 실시예들에 따르면, 상기 분류화 단계 e)는 스트리핑 칼럼 이후에, 증류 칼럼 또는 증류 칼럼만을 사용할 수 있다.
- [0172] 선택적으로 혼합되는 175°C 이하의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 나프타 커트 및 175°C 초과인 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소 커트는 전적으로 또는 부분적으로 스팀 분해 유닛으로 보내질 수도 있고, 스팀 분해 유닛의 출구에서 올레핀이 (재)형성되어 폴리머 형성에 참여할 수도 있다. 바람직하게는, 상기 커트의 일부만이 스팀 분해 유닛으로 보내지고; 적어도 나머지 부분의 분류는 프로세스의 단계들 중 적어도 하나에서 선택적으로 리사이클링되고/되거나 연료 저장 유닛, 예를 들어, 종래의 석유 공급원료로부터 기인되는 나프타의 저장을 위한 유닛, 디젤의 저장을 위한 유닛 또는 등유 저장을 위한 유닛으로 보내진다.
- [0173] 바람직한 실시예에 따르면, 175°C 이하의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제1 탄화수소 커트는 스팀 분해 유닛으로, 전체적으로 또는 부분적으로 보내지는 반면, 175°C 초과인 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소

커트는 수소화분해 단계로 보내지고/보내지거나 연료 저장 유닛으로 보내진다.

[0174] 특정 실시예에서, 선택적인 분류화 단계 e)는, 가스 스트림 이외에, 175°C 이하, 바람직하게는 80 내지 175°C의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 나프타 커트, 및 175°C 초과 내지 385°C 미만의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 중간 증류액 커트, 및 중질 탄화수소 커트로 알려진, 385°C 이상의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 탄화수소 커트를 획득하는 것을 가능하게 할 수 있다. 나프타 커트는 스팀 분해 유닛으로 및/또는 중래의 석유 공급원료로부터 기인되는 나프타의 저장을 위한 유닛으로, 전체적으로 또는 부분적으로 보내질 수 있고; 그것은 또한 리사이클링될 수 있고; 중간 증류액 커트는 또한 스팀 분해 유닛으로, 또는 중래의 석유 공급원료로부터 기인되는 디젤의 저장을 위한 유닛으로 전체적으로 또는 부분적으로 이송될 수 있거나, 또는 또한 리사이클링될 수 있고; 중질 커트는, 그 일부에 대해, 적어도 부분적으로 스팀 분해 유닛으로 보내지거나, 존재할 때, 수소화분해 단계로 보내질 수 있다.

[0175] 또 다른 특정 실시예에서, 선택적인 분류화 단계 e)는 가스 스트림 이외에, 175°C 이하, 바람직하게는 80 내지 175°C의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 나프타 커트, 및 175°C 초과 및 280°C 이하의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 등유 커트, 280°C 초과 및 385°C 미만의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 디젤 커트, 및 중질 탄화수소 커트로서 지칭되는, 385°C 이상의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 탄화수소 커트를 획득하는 것을 가능하게 할 수 있다. 나프타 커트, 등유 커트 및/또는 디젤 커트는, 전체적으로 또는 부분적으로, 스팀 분해 유닛으로, 또는 각각 중래의 석유 공급원료로부터 기인되는 나프타, 등유 또는 디젤 풀(pool)로 보내지거나, 리사이클링될 수 있다. 중질 커트는, 그의 일부에 대해, 적어도 부분적으로, 스팀 분해 유닛으로 보내지거나, 존재할 때, 수소화분해 단계로 보내질 수 있다.

[0176] 또 다른 특정 실시예에서, 단계 e)로부터 기인되는 175°C 이하의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 탄화수소 커트는 80 내지 175°C의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 중질 나프타 커트 및 80°C 미만의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 경질 나프타 커트를 제공하도록 분류화되고, 상기 중질 나프타 커트의 적어도 일부는 방향족 화합물을 생성하기 위해 나프타를개질하는 적어도 하나의 단계를 포함하는 방향족 킴플렉스로 보내진다. 이러한 실시예에 따르면, 경질 나프타 커트의 적어도 일부는 후술하는 스팀 분해 단계 g)로 보내진다.

[0177] 분류화 단계 d)로부터 기인되는 가스 분류(들)은 적어도 경질 탄화수소, 특히 에탄, 프로판 및 부탄을 회수할 목적으로 부가적인 정제(들) 및 분리(들)의 대상을 형성할 수도 있으며, 이는 유리하게 올레핀의 전체 수율을 증가시키기 위해 스팀 분해 단계 g)의 노 중 하나 이상의 노들로개별적으로 또는 혼합물로서 보내질 수도 있다.

[0178] **수소화분해 단계 f) (선택적)**

[0179] 대안 형태에 따르면, 본 발명의 프로세스는 단계 d)로부터 기인되는 상기 탄화수소 유출물의 적어도 일부와 분리 단계 d) 이후에 수행되거나 175°C 초과와 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소 커트의 적어도 일부와 분류화 단계 e) 이후에 수행되는 수소화분해 단계 f)를 포함할 수 있다.

[0180] 유리하게는, 단계 f)는 당업자에게 널리 공지된 수소화분해 반응을 사용하고, 보다 구체적으로 중질 화합물, 예를 들어 175°C 초과와 비점을 갖는 화합물을, 분류화 단계 e)로부터 기인되는 탄화수소 유출물에 함유된 175°C 이하의 비점을 갖는 화합물로 전환시키는 것을 가능하게 한다. 올레핀 또는 방향족의 수소화, 수소화탈금속화, 수소화탈황, 수소화탈질소화 등과 같은 다른 반응이 추구될 수 있다.

[0181] 175°C 초과와 비점을 갖는 화합물은 높은 BMCI를 가지며, 더 경질 화합물에 비해, 더 많은 나프텐계, 나프텐계-방향족 및 방향족 화합물을 함유하여, 따라서 더 높은 C/H 비를 유도한다. 이러한 높은 비는 스팀 분해기에서 코킹(coking)의 원인이고, 따라서 이러한 커트 전용의 스팀 분해 노를 요구한다. 이들 중질 화합물(중간 증류액 커트의 수율을 최소화하고 경질 화합물(나프타 커트)의 수율을 최대화하는 것이 요구될 때, 이들 화합물은 수소분해에 의해 적어도 부분적으로 경질 화합물로 전환될 수 있으며, 커트는 일반적으로 스팀 분해 유닛에 대해 선호된다.

[0182] 따라서, 본 발명의 프로세스는 각각 적어도 하나의 수소화분해 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소분해 반응 섹션에서 수행되는 수소분해 단계 f)를 포함하고, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소화분해 반응 섹션에는 단계 d)로부터 기인되는 상기 탄화수소 유출물의 적어도 일부 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 175°C 초과와 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소 커트의 적어도 일부 및 수소를 포함하는 제3 가스 스트림이 공급되고, 상기 수소화분해 반응 섹션은 제1 수소화분해된 유출물을 획득하기 위해, 250°C 와 450°C 사이의 온도, 1.5MPa abs. 와 20.0MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h⁻¹

와 10.0 h^{-1} 사이의 시간당 공간 속도에서 사용된다.

- [0183] 따라서, 상기 수소화분해 반응 섹션은 유리하게는 250 내지 480°C, 바람직하게는 320 내지 450°C의 평균 온도, 1.5 내지 20.0 MPa abs., 바람직하게는 3 내지 18.0 MPa abs.의 수소 분압에서, 그리고 $0.1 \text{ 내지 } 10.0 \text{ h}^{-1}$, 바람직하게는 $0.1 \text{ 내지 } 5.0 \text{ h}^{-1}$, 바람직하게는 $0.2 \text{ 내지 } 4 \text{ h}^{-1}$ 의 시간당 공간 속도(HSV)에서 사용된다. 단계 c)에서의 수소 커버리지는 유리하게는 단계 a)에 공급되는 새로운 공급원료의 m^3 당 80 내지 2000 Sm^3 의 수소, 바람직하게는 단계 a)에 공급되는 새로운 공급원료의 m^3 당 200 내지 1800 Sm^3 의 수소이다. 평균 온도 (WABT), HSV 및 수소 커버리지의 정의는 앞서 설명된 것에 상응한다.
- [0184] 유리하게는, 상기 수소분해 반응 섹션은 수소화 단계 a) 또는 수소화처리 단계 b)의 반응 섹션에서 사용된 것과 동등한 압력에서 사용된다.
- [0185] 유리하게는, 상기 단계 f)는 n개의 촉매층들을 갖는 적어도 하나, 바람직하게는 1 내지 5개의 고정층 반응기(들)을 포함하는 수소분해 반응 섹션에서 수행되고, n은 1 이상의 정수, 바람직하게는 1 내지 10의 정수, 바람직한 방식으로 2 내지 5의 정수이며, 상기 층(들)은 각각 적어도 하나, 바람직하게는 10개 이하의 수소화처리 촉매(들)를 포함한다. 반응기가 여러개의 촉매층들, 즉 적어도 2개, 바람직하게는 2개 내지 10개, 바람직한 방식으로 2개 내지 5개의 촉매층들을 포함할 때, 상기 촉매층들은 상기 반응기 내에 바람직하게 일렬로 배열된다.
- [0186] 수소화분해된 유출물은, 적어도 부분적으로, 수소화 단계 a) 및/또는 수소화처리 단계 b) 및/또는 분리 단계 d)에서 리사이클링될 수 있다. 바람직하게는, 그것은 분리 단계 d)에서 리사이클링된다.
- [0187] 수소화분해 단계는 1단계(단계 f) 또는 2단계(단계 f) 및 f'))에서 수행될 수 있다. 2단계로 수행될 때에, 제1 수소화분해 단계 f)로부터 기인되는 유출물의 분리가 수행되어, 175°C를 초과하는 비점을 갖는 화합물을 포함하는 탄화수소 컷트(중간 증류액 컷트)를 획득하는 것을 가능하게 하고, 상기 컷트는 제1 수소화분해 반응 섹션 f)과 상이한 전용의 제2 수소화분해 반응 섹션을 포함하는 제2 수소화분해 단계 f')로 도입된다. 이러한 구성은 나프타 컷트만을 생성하는 것이 요구될 때에 특히 적합하다.
- [0188] 제2 수소분해 단계 f'))는 각각 적어도 하나의 수소화분해 촉매를 포함하는, n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나의 고정층 반응기를 사용하는, 수소분해 반응 섹션에서 수행되고, n은 1 이상의 정수이고, 상기 수소분해 반응 섹션에는 적어도 제1 수소화분해 단계 f)로부터 기인되는 제1 수소화분해된 유출물의 일부 및 수소를 포함하는 가스 스트림이 공급되고, 상기 수소화분해 반응 섹션은 제2 수소화분해된 유출물을 획득하기 위해, 250°C와 450°C 사이의 평균 온도, 1.5MPa abs.와 20.0MPa abs. 사이의 부분 수소 압력 및 0.1 h^{-1} 와 10.0 h^{-1} 사이의 시간당 공간 속도에서 사용된다. 2차 수소화분해 단계에 사용되는 바람직한 작동 조건 및 촉매는 1차 수소화분해 단계에 대해 설명된 것들이다. 2개의 수소화분해 단계에 사용되는 작동 조건 및 촉매는 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0189] 상기 제2 수소화분해 단계는 바람직하게는 n개의 촉매 층들을 갖는 적어도 하나, 바람직하게는 1 내지 5개의 고정층 반응기(들)를 포함하는 수소화분해 반응 섹션에서 수행되고, n은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 10, 바람직한 방식으로 2 내지 5의 정수이며, 상기 층(들)은 각각 적어도 하나, 및 바람직하게는 10개 이하의 수소화분해 촉매(들)를 포함한다.
- [0190] 수소화분해 단계(들)에 사용되는 이러한 작동 조건은 일반적으로 175°C 이하, 바람직하게는 160°C 미만 및 바람직한 방식으로 150°C 미만의 비점을 갖고 15 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 20 중량% 내지 95 중량%인 적어도 80 부피%의 화합물을 갖는 생성물로의 패스 당 전환을 획득하는 것을 가능하게 한다. 프로세스가 2개의 수소분해 단계에서 수행될 때에, 제2 단계에서의 패스 당 전환은 (175°C 이하, 특히 80 내지 175°C 이하의 비점을 갖는) 나프타 컷트의 화합물에 대한 선택성을 최대화하기 위해 적당하게 유지된다. 패스 당 전환은 제2 수소화분해 단계의 루프에 걸친 높은 리사이클 레이트의 사용에 의해 제한된다. 이러한 레이트는 단계 f')의 공급 유량 대 단계 a)의 공급원료 유량의 비로서 정의되고; 바람직하게는 이러한 비는 0.2 내지 4, 바람직하게는 0.5 내지 2.5이다.
- [0191] 제2 수소화분해 단계 f')의 수소화분해된 유출물은, 적어도 부분적으로, 수소화 단계 a) 및/또는 수소화처리 단계 b) 및/또는 분리 단계 d)에서 리사이클링될 수 있다. 바람직하게는, 그것은 분리 단계 d)에서 리사이클링된다.

- [0192] 따라서, 수소화분해 단계(들)는 175℃ 초과와 비점을 갖는 모든 탄화수소 화합물(중간 증류액 컷)을 175℃ 이하의 비점을 갖는 탄화수소 화합물(나프타 컷)로 전환시키는 것을 반드시 가능하게 하지는 않는다. 따라서, 분류화 단계 e) 이후에, 175℃ 초과와 비점을 갖는 화합물의 어느 정도의 상당한 비율을 유지할 수 있다. 전환을 증가시키기 위해, 이러한 전환되지 않은 컷의 적어도 일부는 제2 수소화분해 단계 f')로 도입될 수 있다. 다른 부분은 블리드오프(bled off)될 수 있다. 프로세스의 작동 조건들에 따라, 상기 블리드는 유입되는 공급원료에 대해, 175℃ 초과와 비점을 갖는 화합물을 포함하는 0 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 5 중량%의 컷일 수도 있다.
- [0193] 본 발명에 따르면, 수소화분해 단계(들)는 적어도 하나의 수소화분해 촉매의 존재 하에서 진행된다.
- [0194] 수소화분해 단계(들)에서 사용되는 수소화분해 촉매(들)는 산 작용기를 수소화-탈수소화 작용기 및 선택적으로 적어도 하나의 바인딩 매트릭스와 조합하는 2기능성 타입의, 당업자에게 공지된 통상적인 수소화분해 촉매이다. 산 작용기는 표면 산성도를 나타내는 높은 비표면적(일반적으로 150 내지 800 m²/g)의 지지체, 예를 들어, 할로겐화된 (특히, 염소화된 또는 불소화된) 알루미늄, 알루미늄과 붕소 산화물들의 조합들, 비정질 실리카-알루미늄 및 제올라이트에 의해 기여된다. 수소화-탈수소화 작용기는 주기율표의 VIB족으로부터의 적어도 하나의 금속 및/또는 VIII족으로부터의 적어도 하나의 금속에 의해 기여된다.
- [0195] 바람직하게는, 수소분해 촉매(들)는 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐 및 백금으로부터, 바람직하게는 코발트 및 니켈로부터 선택되는 VIII족으로부터의 적어도 하나의 금속을 포함하는 수소화-탈수소화 작용기를 포함한다. 바람직하게는, 상기 촉매(들)는 또한 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐으로부터, 단독으로 또는 혼합물로서, 바람직하게는 몰리브덴 및 텅스텐으로부터 선택되는 VIB족으로부터의 적어도 하나의 금속을 포함한다. NiMo, NiMoW 또는 NiW 타입의 수소화-탈수소화 작용기가 바람직하다.
- [0196] 바람직하게는, 수소화분해 촉매(들) 중 VIII족으로부터의 금속의 함량은 유리하게는 0.5 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량% 이고, 백분율은 촉매의 총 중량에 대한 산화물의 중량 백분율로서 표현된다. 금속이 코발트 또는 니켈인 경우, 금속 함량은 각각 CoO 및 NiO로서 나타낸다.
- [0197] 바람직하게는, 수소분해 촉매(들) 중 VIB족으로부터의 금속의 함량은 유리하게는 5 중량% 내지 35 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 30 중량% 이고, 백분율은 촉매의 총 중량에 대한 산화물의 중량 백분율로서 표현된다. 금속이 몰리브덴 또는 텅스텐일 때, 금속 함량은 MoO₃ 및 WO₃로 각각 표시된다.
- [0198] 수소화분해 촉매(들)는 또한 선택적으로 촉매 상에 디포지팅되고 인, 붕소 및 규소에 의해 형성된 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 촉진제 원소, 선택적으로 VIIa족으로부터의 적어도 하나의 원소(바람직하게는 염소 및 불소), 선택적으로 VIIB족으로부터의 적어도 하나의 원소(바람직하게는 망간), 및 선택적으로 VB족으로부터의 적어도 하나의 원소(바람직하게는 니오븀)를 포함할 수 있다.
- [0199] 바람직하게는, 수소화분해 촉매(들)는 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 알루미늄네이트, 알루미늄-산화붕소, 마그네시아, 실리카-마그네시아, 지르코니아, 산화티탄 또는 점토로부터, 단독 또는 혼합물로서, 바람직하게는 알루미늄 또는 실리카-알루미늄으로부터, 단독으로 또는 혼합물로서 선택되는 산화물 타입의 적어도 하나의 비정질 또는 불량하게 결정화된 다공성 무기 매트릭스를 포함한다.
- [0200] 바람직하게는, 실리카-알루미늄은 50 중량% 초과와 알루미늄, 바람직하게는 60 중량% 초과와 알루미늄을 함유한다.
- [0201] 바람직하게는, 수소화분해 촉매(들)는 Y 제올라이트, 바람직하게는 USY 제올라이트로부터 선택된 제올라이트를 단독으로 또는 베타, ZSM-12, ZSM-2, ZSM-22, ZSM-23, SAPO-11, ZSM-48 또는 ZBM-30 제올라이트로부터의 다른 제올라이트와의 조합으로, 단독으로 또는 혼합물로서 선택적으로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 제올라이트는 USY 제올라이트 단독이다.
- [0202] 상기 촉매가 제올라이트를 포함하는 경우에, 수소화분해 촉매(들) 중 제올라이트의 함량은 유리하게는 0.1 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 70 중량% 이고, 백분율은 촉매의 총 중량에 대한 제올라이트의 백분율로서 표현된다.
- [0203] 바람직한 촉매는 VIB족으로부터의 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 VIII족으로부터의 적어도 하나의 비귀금속, 적어도 하나의 촉진제 원소, 및 바람직하게는 인, 적어도 하나의 Y 제올라이트 및 적어도 하나의 알루미늄 바인더를 포함하고, 바람직하게는 이들로 이루어진다.

- [0204] 더욱 더 바람직한 촉매는 니켈, 몰리브덴, 인, USY 제올라이트, 및 선택적으로 또한 베타 제올라이트, 및 알루미늄을 포함하고, 바람직하게는 이들로 이루어진다.
- [0205] 또 다른 바람직한 촉매는 니켈, 텅스텐, 알루미늄 및 실리카-알루미늄을 포함하고, 바람직하게는 이들로 이루어진다.
- [0206] 또 다른 바람직한 촉매는 니켈, 텅스텐, USY 제올라이트, 알루미늄 및 실리카-알루미늄을 포함하고, 바람직하게는 이들로 이루어진다.
- [0207] 상기 수소화처리 촉매는, 예를 들어 압출물의 형태이다.
- [0208] 대안 형태에서, 제2 수소화분해 단계에서 사용되는 수소화분해 촉매는 팔라듐 및 백금으로부터 선택되는 VIII족으로부터의 적어도 하나의 귀금속을 단독으로 또는 혼합물로서 포함하는 수소화-탈수소화 작용기를 포함한다. VIII족으로부터의 귀금속의 함량은 유리하게는 0.01 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 3 중량%이고, 백분율은 촉매의 총 중량에 대한 산화물(PtO 또는 PdO)의 중량 백분율로서 표시된다.
- [0209] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 수소화분해 촉매는 부가적으로 산소 및/또는 질소 및/또는 황을 함유하는 하나 이상의 유기 화합물을 포함한다. 이러한 촉매는 종종 용어 "첨가된 촉매(additivated catalyst)"로 표시된다. 일반적으로, 유기 화합물은 카르복실, 알코올, 티올, 티오에테르, 술폰, 술폭시드, 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 아민, 니트릴, 이미드, 옥심, 우레아 및 아마이드 작용기로부터 또한 선택된 하나 이상의 화학적 작용기를 포함하는 화합물 또는 푸란 고리 또는 당을 또한 포함하는 화합물로부터 선택된다.
- [0210] 수소화, 수소화처리 및 수소화분해 단계의 촉매의 제조는 공지되어 있고, 일반적으로, 존재하는 경우, VIII족 및 VIB족으로부터의 금속, 및 선택적으로 지지체 상의 인 및/또는 붕소의 함침 이후에, 건조, 및 그후 선택적으로 하소의 단계를 포함한다. 첨가된 촉매의 경우, 제조는 일반적으로 유기 화합물을 도입한 후, 하소 없이 단순 건조에 의해 행해진다. 본 명세서에서 용어 "하소"는 200°C 이상의 온도에서 공기 또는 산소를 포함하는 가스 하에서의 열처리를 의미하는 것으로 이해된다. 프로세스의 단계에서 이들의 사용 전에, 촉매는 일반적으로 활성 엔티티를 형성하기 위해 황화(sulfidation)를 거친다. 단계 a)의 촉매는 또한 그 환원된 형태로 사용되는 촉매일 수도 있고, 따라서 그 제조에 환원 단계를 수반한다.
- [0211] 수소화, 수소화처리 및 수소화분해 반응 섹션에 공급되는 수소를 포함하는 가스 스트림은 수소의 공급으로 이루어질 수 있고/있거나, 특히 분리 단계 d)로부터 기인되는 리사이클링된 수소로 이루어질 수 있다. 바람직하게는, 수소를 포함하는 추가의 가스 스트림은 유리하게는 특히 일렬로 작동하는. 각각의 반응기의 입구에서, 및/또는 반응 섹션의 제2 촉매층으로부터 출발하는 각각의 촉매층의 입구에서 도입된다. 이들 부가적인 가스 스트림들은 또한 냉각 스트림으로서 지칭된다. 그들은 수행된 반응들이 일반적으로 고도로 발열성인 반응기 내의 온도를 제어할 수 있게 한다.
- [0212] 따라서, 플라스틱 열분해 오일의 본 발명의 프로세스에 따른 처리에 의해 획득된 상기 탄화수소 유출물 또는 상기 탄화수소 스트림(들)은 스팀 분해 유닛으로의 입구에서 공급원료의 사양과 호환가능한 조성을 나타낸다. 특히, 탄화수소 유출물 또는 상기 탄화수소 스트림(들)의 조성은 바람직하게는 다음과 같다:
- [0213] - 금속 원소의 총 함량은 10.0 중량ppm 이하, 바람직하게는 2.0 중량ppm 이하, 바람직하게는 1.0 중량ppm 이하, 바람직한 방식으로 0.5 중량ppm 이하이고;
- [0214] 규소(Si) 원소의 함량은 5.0 중량ppm 이하, 바람직하게는 1 중량ppm 이하, 바람직하게는 0.6 중량ppm 이하이고 그리고/또는 철(Fe) 원소의 함량은 200 중량ppb 이하이고,
- [0215] - 황 함량은 500 중량ppm 이하, 바람직하게는 200 중량ppm 이하이며,
- [0216] - 질소 함량은 100 중량ppm 이하, 바람직하게 50 중량ppm 이하, 및 바람직한 방식으로 5 중량ppm 이하이고, 그리고/또는
- [0217] - 아스팔텐 함량은 5.0 중량ppm 이하이고, 그리고/또는
- [0218] - 염소 원소의 총 함량은 10 중량ppm 이하, 바람직하게는 1.0 중량ppm 미만이고, 그리고/또는
- [0219] - 수은 함량은 5중량ppb 이하, 바람직하게는 3중량ppb 미만이고, 그리고/또는
- [0220] - 올레핀 화합물(모놀레핀 및 디올레핀)의 함량은 5.0 중량% 이하, 바람직하게는 2.0 중량% 이하, 및 바람직한

방식으로 0.1 중량% 이하이다.

- [0221] 상기 함량은, 고려 중인 스트림의 총 중량에 대해, 중량 당 상대 농도, 중량 당 백분율 (%), 중량 당 백만분율 (들)(ppm) 또는 중량 당 십억분율(들)(ppb)로 주어진다.
- [0222] 따라서, 본 발명에 따른 프로세스는 스팀 분해 유닛 내로, 완전하게 또는 부분적으로 주입될 수 있는 유출물을 획득하기 위해 플라스틱 열분해 오일을 처리하는 것을 가능하게 한다.
- [0223] **중금속 흡착의 단계(선택적)**
- [0224] 분리 단계 c) 및 d) 중 적어도 하나로부터 또는 분류화 단계 e)로부터 기인되는 임의의 가스 유출물 및/또는 임의의 액체 유출물은 중금속의 선택적인 흡착 단계를 거칠 수 있다.
- [0225] 가스 유출물은 특히 단계 c)로부터 기인되는 제1 가스 유출물 및/또는 단계 d)로부터 기인되는 제2 가스 유출물 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 제3 가스 유출물일 수 있다.
- [0226] 액체 유출물은 특히 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물 및/또는 단계 d)로부터 기인되는 탄화수소 유출물 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 제1 및/또는 제2 탄화수소 커트일 수 있다.
- [0227] 선택적인 흡착 단계는 금속 불순물의 양, 특히 가능하게 상기 가스 및 액체 유출물에 존재할 수 있는 중금속, 예를 들어 비소, 아연, 납 및 특히 수은의 양을 제거하거나 감소시키는 것을 가능하게 한다. 금속 불순물, 및 특히 중금속은 공급원료에 존재한다. 특히 수은에 기초하는 일부 불순물은 본 발명에 따른 프로세스의 단계들 중 하나에서 전환될 수 있다. 그들의 변형된 형태는 트랩핑하기 용이하다. 이들의 제거 또는 감소는, 스팀 분해 단계와 같은, 금속 불순물들에 대한 엄격한 사양을 갖는 단계로, 상기 가스 및 액체 유출물들의 적어도 일부가, 분류화 단계 e)와 같은, 하나 이상의 선택적인 부가적인 단계들을 거친 후에, 또는 직접, 보내지도록 의도될 때 특히 필수적일 수 있다.
- [0228] 따라서, 단계 c), d) 및/또는 e)로부터 기인되는 가스 유출물 및/또는 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물 및/또는 단계 d)로부터 기인되는 탄화수소 유출물 및/또는 단계 e)로부터 기인되는 제1 및/또는 제2 탄화수소 커트의 선택적인 흡착 단계는, 특히 이들 유출물 또는 공급원료 중 적어도 하나가 각각 20 중량ppb 초과, 특히 15 중량ppb 초과인 중금속(As, Zn, Pb, Hg 등)의 금속 원소를 포함할 때, 및 특히 이들 유출물 또는 공급원료 중 적어도 하나가 각각 10 중량ppb 초과인, 보다 특히 15 중량ppb 초과인 수은을 포함할 때 유리하게 수행된다.
- [0229] 상기 선택적인 사전처리 단계는 20과 150°C 사이, 바람직하게는 40과 100°C 사이의 온도 및 0.15와 10.0 MPa abs. 사이, 바람직하게는 0.2와 1.0 MPa abs. 사이의 압력에서 수행된다.
- [0230] 상기 선택적인 흡착 단계는 이러한 오염물의 양을 감소시키는 것이 가능한 당업자에게 공지된 임의의 흡착제에 의해 수행될 수 있다.
- [0231] 대안 형태에 따르면, 상기 선택적인 흡착 단계는 다공성 지지체 및 원소 형태의 황, 또는 금속 황화물 또는 금속 산화물 형태, 또는 또한 원소 형태의 금속 형태에 황에 기초할 수 있는 적어도 하나의 활성 상을 포함하는 적어도 하나의 흡착제의 존재 하에 작동되는 흡착 섹션에서 수행된다.
- [0232] 다공성 지지체는 알루미나, 실리카-알루미나, 실리카, 제올라이트 또는 활성 탄소의 패밀리와 구별 없이 선택될 수 있다. 유리하게는, 다공성 지지체는 알루미나를 기초로 한다. 지지체의 비표면은 일반적으로 150 내지 600 m²/g, 바람직하게는 200 내지 400 m²/g, 더욱 바람직하게는 150 내지 350 m²/g이다. 흡착제의 비표면은, 상술한 바와 같이, BET 방법에 의해 측정된 표면이다.
- [0233] 활성 상은 원소 형태의 황, 또는 금속 황화물 또는 금속 산화물 형태, 또는 또한 원소 형태의 금속 형태의 황을 기초로 한다. 바람직하게는, 활성 상은 금속 황화물 형태, 특히 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 철, 니켈 또는 코발트로부터 선택된 군으로부터의 금속의 황화물 형태이다.
- [0234] 유리하게는, 흡착제의 활성 상은 흡착제의 총 중량에 대해, 1 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 25 중량%, 매우 바람직하게는 3 중량% 내지 20 중량%의 황을 포함한다.
- [0235] 유리하게는, 흡착제의 총 중량에 대해, 금속의 중량 비율은 일반적으로 1% 내지 60%, 바람직하게는 2% 내지 40%, 바람직한 방식으로 5% 내지 30%, 매우 바람직하게는 5% 내지 20%이다.

- [0236] 흡착 섹션에서의 체류 시간은 일반적으로 1 내지 180분이다.
- [0237] 상기 흡착 섹션은 하나 이상의 흡착 칼럼을 포함할 수 있다. 흡착 섹션이 2개의 흡착 칼럼들을 포함할 때, 하나의 작동 모드는 "스윙" 작동으로 지칭될 수 있으며, 여기서 칼럼들 중 하나는 온라인, 즉 작동 중이고 다른 칼럼은 예비이다. 다른 작동 모드는 교환가능한 모드로 일렬로 작동하는 적어도 2개의 칼럼을 갖는 것이다.
- [0238] 바람직하게는, 상기 흡착 섹션은 가스 유출물(들)을 위한 흡착 칼럼 및 액체 유출물(들)을 위한 흡착 칼럼을 포함한다.
- [0239] **스팀 분해 단계 g) (선택적)**
- [0240] 분리 단계 d)로부터 기인되는 탄화수소 유출물, 또는 선택적 단계 e)로부터 기인되는 2개의 액체 탄화수소 스트림들 중 적어도 하나가, 전체적으로 또는 부분적으로, 스팀 분해 단계 f)로 보내질 수도 있다.
- [0241] 유리하게는, 분리 단계 d) 및/또는 분류화 단계 e)로부터 기인되고 에탄, 프로판 및 부탄을 함유하는 가스 분류(들)은 또한 전체적으로 또는 부분적으로 스팀 분해 단계 g)로 보내질 수 있다.
- [0242] 상기 스팀 분해 단계 g)는 유리하게는 700 내지 900°C, 바람직하게는 750 내지 850°C의 온도 및 0.05 내지 0.3 MPa의 상대 압력에서 적어도 하나의 열분해 노에서 수행된다. 탄화수소 화합물의 체류 시간은 일반적으로 1.0초 이하(초로 표시됨), 바람직하게는 0.1 내지 0.5초이다. 유리하게는, 스팀은 선택적인 스팀 분해 단계 g)의 상류로 및 분리(또는 분류화) 후에 도입된다. 유리하게는 스팀의 형태로 도입된 물의 양은 단계 e)의 입구에서 탄화수소 화합물의 kg 당 0.3 내지 3.0 kg의 물이다. 바람직하게는, 선택적인 단계 g)는 여러개의 열분해 노에서 병렬로 수행되어, 특히 단계 e)로부터 기인되는, 다양한 스트림 공급 단계 f)에 작동 조건을 맞춤화하고, 또한 튜브의 디코킹 시간을 관리한다. 노는 병렬로 배열된 하나 이상의 튜브들을 포함한다. 노는 또한 병렬로 작동하는 노들의 군을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 노는 175°C 이하의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 나프타 커트의 분해에 전용일 수도 있다.
- [0243] 다양한 스팀 분해 노로부터의 유출물은 일반적으로 유출물을 구성하는 목적을 위해 분리 전에 재조합된다. 스팀 분해 단계(g)는 스팀 분해 노(steam cracking furnace) 뿐만 아니라 당업자에게 잘 알려진 스팀 분해와 연관된 서브단계(substage)를 포함하는 것으로 이해된다. 이들 서브단계는 특히 열교환기, 칼럼 및 촉매 반응기 및 노로의 리사이클링을 포함할 수 있다. 칼럼은 일반적으로 수소 및 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 화합물을 포함하는 적어도 하나의 경질 분류, 및 열분해 석유를 포함하는 분류, 및 선택적으로 열분해 오일을 포함하는 분류를 회수할 목적을 위해 유출물을 분류화하는 것을 가능하게 한다. 칼럼은 에틸렌이 풍부한 적어도 하나의 커트(C₂ 커트) 및 프로필렌이 풍부한 하나의 커트(C₃ 커트) 및 선택적으로 부텐이 풍부한 커트(C₄ 커트)를 회수하기 위해 분류화 경질 분류의 다양한 성분을 분리하는 것을 가능하게 한다. 촉매 반응기는 특히 C₂, C₃, 실제로 심지어 C₄, 커트 및 열분해 석유의 수소화를 수행하는 것을 가능하게 한다. 포화된 화합물, 특히 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 포화된 화합물은 유리하게는 올레핀의 전체 수율을 증가시키기 위해 스팀 분해 노로 리사이클링된다.
- [0244] 이러한 스팀 분해 단계 g)는, 고려되는 스팀 분해 유출물의 중량에 대해, 2, 3 및 4개의 탄소 원자를 포함하는 총 올레핀의, 만족스러운 함량, 특히 30 중량% 이상, 특히 40 중량% 이상, 실제로 심지어 50 중량% 이상의 함량으로, 2, 3 및/또는 4개의 탄소 원자를 포함하는 올레핀(즉, C₂, C₃ 및/또는 C₄ 올레핀)을 함유하는 적어도 하나의 유출물을 획득하는 것을 가능하게 한다. 상기 C₂, C₃ 및 C₄ 올레핀은 후속적으로 폴리올레핀 모노머로서 유리하게 사용될 수 있다.
- [0245] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 플라스틱 열분해 오일을 포함하는 공급원료의 처리를 위한 프로세스는 바람직하게는 다음의 단계의, 바람직하게는 주어진 순서를 함께 연결하는 것을 포함하고 그것으로 이루어진다:
- [0246] - 수소화 단계 a), 수소화처리 단계 b), 분리 단계 c) 및 분리/세척 단계 d),
- [0247] - 수소화 단계 a), 수소화처리 단계 b), 분리 단계 c) 및 분리/세척 단계 d) 및 분류화 단계 e),
- [0248] - 수소화 단계 a), 수소화처리 단계 b), 분리 단계 c) 및 분리/세척 단계 d), 분류화 단계 e) 및 수소화 분해 단계 f)에서 175°C 초과인 비점을 갖는 화합물을 포함하는 탄화수소 커트의 도입 단계로서, 수소화 분해된 유출물은 단계 d)에서 리사이클링되는, 상기 탄화수소 커트의 도입 단계.

[0249] 모든 실시예들은 뿐만 아니라 사전처리 단계 a0) 를 포함할 수 있고, 바람직하게는 그것으로 이루어질 수 있다.

[0250] 모든 실시예는 뿐만 아니라 스팀 분해 단계 g)를 포함할 수 있고, 바람직하게는 그것으로 이루어질 수 있다.

[0251] 모든 실시예는 단계 a)에서 분리 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 적어도 일부의 리사이클링을 포함한다.

[0252] **사용된 분석 방법**

[0253] 다양한 스트림, 특히 처리될 공급원료 및 유출물의 특성을 결정하는데 사용되는 분석 방법 및/또는 표준은 당업자에게 공지되어 있다. 이는 특히 아래에 정보에 의해 나열되어 있다. 등가의 알려진 다른 방법들, 특히 등가의 IP, EN 또는 ISO 방법들이 또한 사용될 수 있다:

[0254] 표 1

설명	방법들
밀도 @15c	ASTM D4052
황 함량	ISO 20846
질소 함량	ASTM D4629
산 수	ASTM D664
브롬 수	ASTM D1159
말레산 무수물 값으로부터의 디올레핀의 함량	MAV method (1)
산소-함유 분자의 함량	연소 + 적외선
파라핀의 함량	UOP990-11
나프텐 및 올레핀의 함량	UOP990-11
방향족의 함량	UOP990-11
할로겐의 함량	ASTM D7359
염소 함량:	ASTM D7536
금속 함량:	ASTM D5185
P	
Fe	
Si	
Na	
B	
시뮬레이션된 증류액	ASTM D2887

[0255]

[0256] (1) 상기 논문에 기재된 MAV 방법: C. Lopez-García 등, Near Infrared Monitoring of Low Conjugated Diolefins Content in Hydrotreated FCC Gasoline Streams, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 62 (2007), No. 1, 57-68 쪽.

[0257] **도면의 설명**

[0258] 도 1 내지 도 2 에서 참조되는 요소들에 관한 특정상세는 본 발명의 더 나은 이해를 가능하게 하며, 본 발명은 도 1 내지 도 2에 도시된 특정 실시예들에 제한되지 않는다. 제시된 다양한 실시예들은, 그 조합에 대한 제한 없이, 단독으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있다.

[0259] 도 1은 하기를 포함하는 본 발명의 프로세스의 특정 실시예의 다이어그램을 도시한다:

[0260] - 수소화된 유출물(5)를 획득하기 위해, 적어도 하나의 수소화 촉매를 포함하는 하나 이상의 고정층 반응기에서 수행되는, 수소-풍부 가스(2) 및 선택적으로 스트림(3)에 의해 기여된 아민 및 선택적으로 스트림(4)에 의해 기여된 황 화합물의 존재 하에서, 그리고 단계 c)로부터 기인되는 리사이클링된 액체 유출물(9a)의 적어도 일부와

의 혼합물로서 플라스틱(1)의 열분해로부터 기인되는 탄화수소 공급원료의 수소화 단계 a);

- [0261] - 수소화처리된 유출물(7)을 획득하기 위해, 적어도 하나의 수소화처리 촉매를 포함하는 적어도 하나의 고정층 반응기에서 수행되는, 수소(6)의 존재 하에, 단계 a)로부터 기인되는 수소화된 유출물(5)의 수소화처리 단계 b);
- [0262] - 적어도 제1 가스 유출물(8) 및 그 일부(9a)가 단계 a)의 상류에서 리사이클링되는 액체 유출물(9)을 획득하기 위해, 고압 및 고온(HHPS)에서 수행되는 수소화처리된 유출물(7)의 분리 단계 c);
- [0263] - 고압 및 저온(CHPS)에서 수행되고, 제1 가스 유출물(8) 및 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물(9b)의 다른 일부 및 수성의 용액(10)에 의해 공급되어, 수소를 포함하는 적어도 제2 가스 유출물(11), 용해된 염을 함유하는 수성의 유출물(12) 및 탄화수소 유출물(13)을 얻는 것을 가능하게 하는, 분리 단계 d);
- [0264] - 선택적으로, 적어도 제3 가스 유출물(14), 175°C 이하의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제1 탄화수소 컷(15)(나프타 컷) 및 175°C 초과인 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소 컷(16)(중간 증류액 컷)을 얻는 것을 가능하게 하는 탄화수소 유출물(13)의 분류화 단계 e).
- [0265] 단계 e)의 종결시에, 175°C 이하의 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제1 탄화수소 컷(15)의 일부는 스팀 분해 프로세스(미도시)으로 보내질 수 있다. 제1 탄화수소 컷(15)의 다른 일부는 수소화 단계 a) 및/또는 수소화처리 단계 b)(미도시)에 공급될 수 있다.
- [0266] 도 2는 도 1의 다이어그램을 기초로 하는 본 발명의 프로세스의 또 다른 특정 실시예의 다이어그램을 나타낸다. 이러한 다이어그램은 특히 단계 e)로부터 기인되는 175°C 초과인 비점을 갖는 화합물을 포함하는 제2 탄화수소 컷(16)의 적어도 일부가 이러한 수소화분해 단계 f)에 공급되는 수소화분해 단계 f)를 포함하며, 이는 적어도 하나의 수소화분해 촉매를 포함하는 적어도 하나의 고정층 반응기에서 수행되고 수소(17)가 공급된다. 수소화분해된 유출물(18)은 분리 단계 d)의 상류에서 리사이클링된다.
- [0267] 수소화 단계 a)의 입구에 아민 스트림(3)을 주입하는 대신에, 공급 원료의 특성에 따라, 그것이 존재한다면, 수소화처리 단계 b)의 입구, 분리 단계 c)의 입구, 수소화분해 단계 f)의 입구에서 그것을 주입하는 것이 가능하고, 또는 그렇지 않다면 주입하지 않는 것이 가능하다.
- [0268] 본 발명을 더 잘 이해할 수 있도록 하기 위해, 메인 스트림들을 갖는 메인 단계들만이 도 1 및 도 2에 도시된다. 작동에 필요한 모든 장비 아이템들(드럼, 펌프, 교환기, 오븐/노, 칼럼 등)이 도시되지 않더라도 존재한다는 것이 명백하게 이해된다. 또한, 전술한 바와 같이, 수소-풍부 가스 스트림(공급 또는 리사이클)이 각각의 반응기 또는 촉매층의 입구에서 또는 2개의 반응기들 또는 2개의 촉매층들 사이에 주입될 수 있다는 것이 이해된다. 수소의 정제 및 리사이클을 위해 당업자에게 잘 알려진 수단이 또한 사용될 수 있다.
- [0269] **예들**
- [0270] **예 1(본 발명에 따름)**
- [0271] 프로세스에서 처리된 공급원료(1)는 표 2에 나타낸 특성을 갖는 플라스틱 열분해 오일(즉, 100 중량%의 상기 플라스틱 열분해 오일을 포함함)이다.

[0272] 표 2

설명	방법들	유닛	열분해 오일
밀도 @15°C	ASTM D4052	g/cm ³	0.820
황 함량	ISO 20846	중량 ppm	2500
질소 함량	ASTM D4629	중량 ppm	730
산 수	ASTM D664	mg KOH/g	1.5
브롬 함량	ASTM D1159	g/100 g	80
말레산 무수물 값으로부터의 디올레핀의 함량	MAV Method ⁽¹⁾	중량%	10
산소-함유 분자의 함량	연소 + 적외선	중량%	1.0
파라핀의 함량	UOP990-11	중량%	45
나프텐의 함량	UOP990-11	중량%	20
올레핀의 함량	UOP990-11	중량%	25
방향족의 함량	UOP990-11	중량%	10
할로겐의 함량	ASTM D7359	중량 ppm	350
아스팔텐의 함량	IFP9313	중량 ppm	380
염소 함량	ASTM D7536	중량 ppm	320
금속 함량:			
P	ASTM D5185	중량 ppm	10
Fe		중량 ppm	25
Si		중량 ppm	45
Na		중량 ppm	2
B		중량 ppm	2
시물레이션된 증류	ASTM D2887		
0%		°C	40
10%		°C	98
30%		°C	161
50%		°C	232
70%		°C	309
90%		°C	394
100%	°C	432	

[0273]

[0274] (1) 상기 논문에 기재된 MAV 방법: C. López-García 등, Near Infrared Monitoring of Low Conjugated Dioléfins Content in Hydrotreated FCC Gasoline Streams, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 62 (2007), No. 1, 57-68 쪽.

[0275] 공급원료(1) 및 수소 풍부 가스(2)는 미리 오븐에 의해 100°C로 사전가열된다. 300°C에서 수행되는 분리 단계 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 일부는 382°C로 사전가열되고 고온 액체 리사이클(9a)을 구성한다. 공급원료(1), 수소-풍부 가스 및 고온 액체 리사이클을 혼합하고, 표 3에 나타낸 조건 하에 NiMo-온-알루미나(NiMo-on-alumina) 타입의 수소화 촉매 및 고정층 반응기에서 수행되는 수소화 단계 a)를 거친다.

[0276] 6.25 T/h의 공급원료(1)의 유량 및 18.75 T/h의 고온 리사이클 유량에 대해, 300 내지 382°C의 과열을 고려하여 그리고 40°C로 냉각된 액체 리사이클과 비교하여 382°C에서의 고온 액체 리사이클에 의해 절약된 열은 대략 3.6 MW이다. 이렇게 절감된 열은 프로세스에 대해 필수적인 작동 비용 및 자본 비용을 감소시킨다. 이러한 이유로, 프로세스로부터 기인되는 생성물은 더 낮은 탄소 풋프린트(carbon footprint)로 획득되며, 즉 가스 방출과 온실 효과, 특히 이산화탄소가 감소된다. 고온 액체 리사이클의 열 기여는 또한, 공급 원료를 과가열하지 않는 것을 가능하게 하는 데, 왜냐하면 공급 원료는 혼합에 의해 간접적으로 가열되기 때문이고; 이는 장기적으로 압력 강하의 증가를 초래하는, 반응기의 입구에서 검 및/또는 코크스의 형성을 제한할 수 있게 한다.

[0277] 표 3: 수소화 단계 a)의 조건

반응기 입구 온도	°C	291
반응기 출구 온도	°C	311
평균 온도 (WABT)	°C	301
부분 수소 압력	MPa abs.	6.2
H ₂ /HC (공급원료의 볼륨에 대한, 볼륨 당 수소 커버리지)	Sm ³ /m ³	700
HSV (공급원료 볼륨/촉매의 볼륨 당 유량)	h ⁻¹	0.5
액체 리사이클/공급원료 (c)로부터 a)로의 액체 리사이클의 총량 당 유량)/a)로의 공급원료의 총량 당 유량) 비	w/w	3

[0278]

[0279] 표 3에 나타난 조건은 사이클 시작 시의 조건에 대응하고 촉매 비활성화를 보상하도록 평균 온도(WABT)를 월 당 1°C 만큼 상승시킨 것이다.

[0280] 수소화 단계 a)의 마지막에서, 관찰된 전환도(= (초기 농도 - 최종 농도)/초기 농도)를 표 4에 나타내었다.

[0281] 표 4: 수소화 단계 a) 동안의 엔티티의 전환

디올레핀의 전환의 정도	%	> 70
올레핀의 전환의 정도	%	> 70
규소의 보유	%	> 85

[0282]

[0283] 수소화 단계 a)로부터 기인되는 유출물(5)은, 분리 없이, 표 5에 나타난 조건 하에서 수소(6) 및 NiMo-온-알루미나 타입의 수소화처리 촉매의 존재 하에서 그리고 고정층에서 수행되는 수소화처리 단계 b)를 직접 거친다.

[0284] 표 5: 수소화처리 단계 b)의 조건

수소화처리 평균 온도(WABT)	°C	303
부분 수소 압력	MPa abs.	6.0
H ₂ /HC (공급원료의 볼륨에 대한, 볼륨 당 수소 커버리지)	Sm ³ /m ³	700
HSV (공급원료 볼륨/촉매의 볼륨 당 유량)	h ⁻¹	0.5

[0285]

[0286] 표 5에 나타난 조건은 사이클 시작 시의 조건에 대응하고 촉매 비활성화를 보상하도록 평균 온도(WABT)를 월 당 1°C 만큼 상승시킨 것이다.

[0287] 수소화처리 단계 b)로부터 기인되는 수소화처리된 유출물(7)은 단계 b)의 압력과 실질적으로 동일한 압력으로 분리 단계 c)를 거치고, 그 온도는 300°C에서 제어되어, 가스 유출물 및 액체 유출물을 획득하는 것이 가능하고, 액체 유출물의 일부는 382°C로 가열되고 그후 수소화 단계 a)로 리사이클링되고, 이러한 리사이클링된 액체 부분은 고온 리사이클(9a)을 구성한다.

[0288] c) 8로부터 기인되는 제1 가스 유출물 및 단계 a)로 리사이클링되지 않는 c) 9b로부터 기인되는 액체 유출물의 일부는 혼합되고 그후 분리 단계 d)를 거친다: 물의 스트림(10)은 c)로부터 기인되는 가스 유출물 및 단계 a)로 리사이클링되지 않는 c)로부터 기인되는 액체 유출물의 일부의 혼합물 내에 주입된다; 최종 혼합물은, 단계 c)의 압력과 실질적으로 동일한 압력에서 작동하는 HP 저온 드럼에서 40°C의 온도에 도달하고, 그 출구에서 수소-풍부 가스 분류, 수성의 분류 및 세척된 액체 유출물이 획득된다. 수소-풍부 가스 분류는 반응 섹션의 상류에서 리사이클링된다. HP 저온 드럼으로부터 기인되는 수성의 분류는 스트리핑된 수성의 분류 및 사워 가스 분류를 획득하기 위해 대략 0.4 MPa abs.에서 작동하는 스트리핑 칼럼으로 보내진다. 세척된 액체 유출물은 대략 0.8 MPa abs.에서 작동하는 안정화 칼럼에서 처리되어, 경질 가스 및 안정화된 액체 탄화수소 유출물(13)을 얻는 것을 가능하게 한다. 경질 가스 분류 및 사워 가스는 제2 가스 유출물(11)을 구성한다. 분리

후에 획득된 다양한 분류에 대한 수율은 표 6에 도시된다 (수율은 백분율로 표현되고 % w/w 으로 나타낸, 단계 a)의 상류 공급원료의 중량에 대해, 획득된 다양한 생성물의 중량 당 양의 비에 대응한다).

[0289] 표 6: 분리 후 획득된 다양한 생성물의 수율

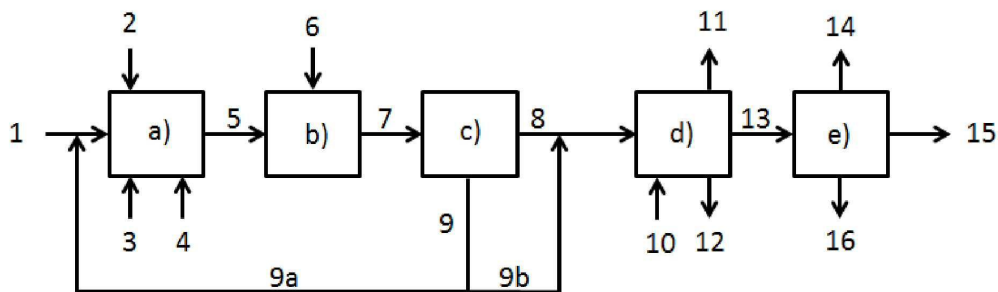
가스 분류 11 (NH ₃ + H ₂ S + C ₁ -C ₄)	% w/w	0.93
액체 분류 13	% w/w	99.40

[0290] 후속하여, 획득된 액체 분류의 전부 또는 일부는 리사이클링된 플라스틱을 형성하기 위해 폴리머화될 수 있는 올레핀을 형성할 목적으로 스팀 분해 단계에서 업그레이드될 수 있다.

[0292] 본 프로세스에 따라 수행되는 프로세스는 종래 기술에 따라 관찰된 촉매 불활성화에 비해 수소화 단계 a) 동안 및 수소화처리 단계 b) 동안 촉매 불활성화를 감소시킨다.

도면

도면1



도면2

