(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-500863
(P2025-500863A)
(43)公表日　令和7年1月15日(2025.1.15)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C07C	*7/04 (2006.01)*	C07C	7/04	4H006
C07C	*9/08 (2006.01)*	C07C	9/08	4H129
C10G	*3/00 (2006.01)*	C10G	3/00	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全37頁）

(21)出願番号　特願2024-535548(P2024-535548)
(86)(22)出願日　令和4年12月2日(2022.12.2)
(85)翻訳文提出日　令和6年8月9日(2024.8.9)
(86)国際出願番号　PCT/FI2022/050806
(87)国際公開番号　WO2023/111391
(87)国際公開日　令和5年6月22日(2023.6.22)
(31)優先権主張番号　20216296
(32)優先日　令和3年12月17日(2021.12.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フィンランド(FI)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　505081261
ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン
フィンランド共和国、エフイー－０２１５０ エスポー、ケイララン タ ２１
(74)代理人　110001896
弁理士法人朝日奈特許事務所
(72)発明者　スンチオ、ビッレ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　シホンテス ヘッレラ、ビクトル
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユル
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　プロパンを含むガス状組成物を処理するための方法

(57)【要約】
ガス状組成物を処理するための方法が開示される。該方法は、プロパン組成物を回収するために、H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状組成物を、熱的に連通された蒸留システム中での蒸留に付すことを含む。

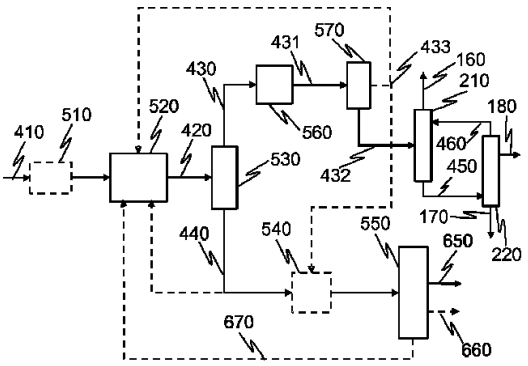


Fig. 2

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ガス状組成物を処理する方法であって、以下：
（ｉ）H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状組成物を提供する工程であって、H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素の総計の量が、ガス状組成物の総計の重量の少なくとも８０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも８５ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも９０ｗｔ－％である、工程；ならびに
（ｉｉ）プロパン組成物を回収するために、ｎ個の蒸留塔と、少なくとも１つおよび最大でｎ－１個の凝縮器と、少なくとも１つおよび最大でｎ－１個のリボイラーとを備える熱的に連通された蒸留システム（ここでｎは２以上の整数）中で、前記ガス状組成物を蒸留に付す工程
を含む方法。
【請求項２】
前記熱的に連通された蒸留システムが、リボイラーに接続されることなく凝縮器に連結される少なくとも第１の蒸留塔と、凝縮器に接続されることなくリボイラーに連結される第２の蒸留塔とを備え、ならびに、前記ガス状組成物が前記第１の蒸留塔に供給され、および、前記プロパン組成物が前記第２の蒸留塔に供給される請求項１記載の方法。
【請求項３】
液体フィードおよび液体還流が、前記熱的に連通された蒸留システムの前記第１の蒸留塔から前記第２の蒸留塔に提供され、ならびに、蒸気フィードおよび蒸気ボイルアップが、前記熱的に連通された蒸留システムの前記第２の蒸留塔から前記第１の蒸留塔に提供される請求項１または２記載の方法。
【請求項４】
前記第１の蒸留塔の塔底物は、前記第２の蒸留塔の塔底部への液体フィードとして提供され、および、前記第２の蒸留塔の塔頂物は、前記第１の蒸留塔の塔頂部への蒸気フィードとして提供され、および、前記液体還流は、前記第１の蒸留塔の塔頂部から、前記蒸気フィードの入口の下方、前記第２の蒸留塔の塔頂部へ提供され、および、前記蒸気ボイルアップは、前記第２の蒸留塔の塔底部から、前記液体フィードの入口の上方、前記第１の蒸留塔の塔底部へ提供される請求項３記載の方法。
【請求項５】
前記熱的に連通された蒸留システムの前記第１の蒸留塔が、例えばH_2、メタンおよびエタンなどのプロパンより軽質な化合物を分離するように構成され、ならびに、前記熱的に連通された蒸留システムの前記第２の蒸留塔が、少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素などのプロパンより重質な化合物を分離するように構成される請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
前記ガス状組成物が、少なくとも０．０５、好ましくは０．０５～０．４０、より好ましくは０．０７～０．３５、さらにより好ましくは０．０９～０．３０、最も好ましくは０．１０～０．２０の範囲内である、前記プロパンに対する前記少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素の含有量比を有する請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記ガス状組成物が、少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素を含み、および、少なくとも０．０１、好ましくは０．０１～０．３５、より好ましくは０．０２～０．３０、さらにより好ましくは０．０３～０．２５、最も好ましくは０．０４～０．１５の範囲内である、前記プロパンに対する前記少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素の含有量比を有する請求項１～６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
前記ガス状組成物が、前記少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を、前記ガス状組成物の総計の重量に基づいて、最大で１８．５ｗｔ－％、好ましくは最大で１８．０ｗｔ－

％、より好ましくは最大で１７．０ｗｔ－％、さらにより好ましくは最大で１６．０ｗｔ－％、最も好ましくは最大で１０．５ｗｔ－％、および／または、少なくとも５．０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも７．０、より好ましくは少なくとも９．０ｗｔ－％、例えば５．０～１８．５ｗｔ－％、または７．０～１７．０ｗｔ－％、または９．０～１６．０ｗｔ－％含み；および／または
前記ガス状組成物の総計の重量をベースとして、最大で１５．０ｗｔ－％、好ましくは最大で１０．０ｗｔ－％、より好ましくは最大で８．０ｗｔ－％の０ｗｔ－％、さらにより好ましくは最大で６．０ｗｔ－％、および／または、少なくとも１．５ｗｔ－％、好ましくは少なくとも２．０ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも３．０ｗｔ－％、例えば１．５～１５．０ｗｔ－％、または２．０～１０．０ｗｔ－％、または３．０～８．０ｗｔ－％である、前記少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素を含む請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。

【請求項９】
前記ガス状組成物が、前記ガス状組成物の総計の重量に基づいて、少なくとも６０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも６５ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも７０ｗｔ－％、例えば６０～８５ｗｔ－％、または６５～８０ｗｔ－％、または７０～７５ｗｔ－％のプロパンを含む請求項１～８のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１０】
前記ガス状組成物が、プロパンより軽質な化合物、例えば、H_2、メタンおよびエタンなどを、前記ガス状組成物の総計の重量に基づいて、最大で３５ｗｔ－％、好ましくは５～３０ｗｔ－％、より好ましくは１０から２５ｗｔ－％含み、および／または、前記ガス状組成物の総計の重量に基づいて、１～１０ｗｔ－％、好ましくは２～９ｗｔ－％、より好ましくは３～８ｗｔ－％のH_2を含む請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】
前記プロパン組成物が、前記プロパン組成物の総計の重量に基づいて、少なくとも９５ｗｔ－％、好ましくは少なくとも９６ｗｔ－％のプロパン、および、最大で５．０ｗｔ－％、好ましくは最大で３．０ｗｔ－％の、前記少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素、ならびに、最大で０．２０ｗｔ－％、好ましくは最大で０．１８ｗｔ－％、より好ましくは最大で０．１３ｗｔ－％の、前記少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素を含む請求項１～１０のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１２】
前記ガス状組成物が、前記ガス状組成物中の総計の炭素の重量（ＴＣ）に基づいて、少なくとも５０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも７５ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも９０ｗｔ－％、さらにより好ましくは少なくとも９５ｗｔ－％の生物起源炭素含有量を有し、および／または、前記プロパン組成物が、前記プロパン組成物中の総計の炭素の重量（ＴＣ）に基づいて、少なくとも５０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも７５ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも９０ｗｔ－％、さらにより好ましくは少なくとも９５ｗｔ－％の生物起源炭素含有量を有する請求項１～１１のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１３】
前記熱的に連通された蒸留システムが、１５００ｋＰａを超える圧力、好ましくは１９００ｋＰａを超える圧力、例えば１５００ｋＰａ～５０００ｋＰａ、または１９００ｋＰａ～４５００ｋＰａ、または２４００ｋＰａ～３９００ｋＰａの範囲内の圧力で、および／または、－７０℃を超える温度、好ましくは－７０℃から２５０℃、より好ましくは－７０℃～２００℃、さらにより好ましくは－７０℃～１８０℃の範囲内の温度で、操作される請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１４】
前記第１の蒸留塔と前記凝縮器との組み合わせが、１５００ｋＰａ～５０００ｋＰａの範囲内の圧力、または１９００ｋＰａ～４５００ｋＰａの範囲内の圧力、または、２４００ｋＰａ～３９００ｋＰａの範囲内の圧力で、および、－７０℃～１２０℃の範囲内の温度、より好ましくは－７０℃～１００℃の範囲内の温度で操作される請求項１～１３のいず

れか１項に記載の方法。
【請求項１５】
前記第２の蒸留塔と前記リボイラーとの組み合わせにおける最も低い圧力が、前記第１の蒸留塔と前記凝縮器との組み合わせにおける最も高い圧力よりも高く、前記第２の蒸留塔と前記リボイラーとの組み合わせにおける最も低い圧力が、前記第１の蒸留塔と前記凝縮器の組み合わせにおける最も高い圧力における最も高い圧力よりも、好ましくは２０ｋＰａ～１５０ｋＰａ高く、より好ましくは３０ｋＰａ～１２０ｋＰａ高い請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１６】
前記第１の蒸留塔と前記凝縮器との組み合わせにおける最も低い温度が、０℃未満であり、および、前記第２の蒸留塔と前記リボイラーとの組み合わせにおける最も高い温度が、前記第１の蒸留塔と前記凝縮器との組み合わせにおける最も高い温度よりも、３０℃～１５０℃、より好ましくは５０℃～１２０℃高く、好ましくは、前記第２の蒸留塔と前記リボイラーとの組み合わせにおける最も低い温度が、最大でも前記第１の蒸留塔と前記凝縮器との組み合わせにおける最も高い温度と同じ高さである請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１７】
（ｉ）前記ガス状組成物を提供することが、少なくともガス状ストリームを得るために、水素化処理流出物を気液分離に付すこと、および、前記ガス状組成物を得るために前記、ガス状ストリームを前処理に付すことを含む請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１８】
（ｉ）前記ガス状組成物を提供することが、
水素化処理流出物を得るために、植物油、動物性脂肪、微生物油、粗油、熱的および／または酵素的に液化された有機廃棄物および残渣、例えばバイオマス廃棄物および残渣など、都市固体廃棄物および／または廃プラスチック、またはこれらの組み合わせを含む水素化フィードを、任意には炭化水素希釈剤と共に、水素化脱酸素、水素化分解、水素異性化、水素化熱分解、水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化脱ハロゲン化、水素化脱芳香族化、水素化脱金属化および／または水素化を含む触媒的水素化処理に付すことと、
少なくともガス状ストリームを得るために、前水素化処理流出物を気液分離に付すことと、
前ガス状組成物を得るために、前ガス状ストリームを前処理に付すこと
を含む請求項１～１７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１９】
（ｉ）前記ガス状組成物を提供することが、
水素化処理流出物を得るために、植物油、動物性脂肪および／または微生物油を含む水素化処理フィードを、任意には炭化水素希釈剤と共に、硫化ＨＤＯ触媒を使用する少なくとも水素化脱酸素を含む触媒的水素化処理に付すことと、
少なくとも、H_2、H_2S、ＣＯ、CO_2、H_2O、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状ストリームと、Ｃ６～Ｃ３０の炭化水素を含む液体水素化処理ストリームとを得るために、前記水素化処理流出物を気液分離に付すことと、
前記ガス状ストリームを、H_2SおよびCO_2を除去するための少なくとも精製を含む前処理、H_2分離、ならびに、乾燥されたH_2S、CO_2およびH_2枯渇ガス状ストリームを前記ガス状組成物として得るための乾燥に付すこと
を含み；ならびに、
前記方法が、ガソリン燃料成分、航空燃料成分および／またはディーゼル燃料成分のうちの１つまたは複数を回収するために、Ｃ６～Ｃ３０炭化水素を含む前記液体水素化処理ストリームを、任意には少なくとも水素化異性化を含むさらなる触媒的水素化処理の後に、分画に付すことをさらに含む請求項１～１８のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２０】
前記気液分離が、０℃～５００℃、好ましくは１５℃～３００℃、より好ましくは１５℃～１５０℃、さらにより好ましくは１５℃～６５℃の範囲から選択される温度で、および、好ましくは、１～２００バール（ゲージ）、より好ましくは１０～１００バール（ゲージ）、または３０～７０バール（ゲージ）の範囲から選択される圧力で行われる請求項１７～１９のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２１】
（ｉ）水素化処理流出物を得るために、植物油、動物性脂肪および／または微生物油を含み、任意には炭化水素希釈剤を含む水素化処理フィードを、硫化水素化処理触媒を使用する水素化脱酸素を少なくとも含む接触水素化処理に付す工程：
H_2、H_2S、ＣＯ、CO_2、H_2O、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状ストリームとＣ６～Ｃ３０の炭化水素を含む液体水素化処理流とを少なくとも得るために、前記水素化処理流出物を気液分離に付す工程；
H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状組成物を得るために、前記ガス状ストリームを、少なくとも、H_2SおよびCO_2を除去するための精製、H_2分離、および乾燥を含む前処理に付す工程であって、H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素の総計の量が、ガス状組成物の総計の重量の少なくとも８０ｗｔ％、好ましくは少なくとも８５ｗｔ％、より好ましくは少なくとも９０ｗｔ％である工程；ならびに
（ｉｉ）リボイラーに接続されることなく凝縮器に接続された第１の蒸留塔と凝縮器に接続されることなくリボイラーに接続された第２の蒸留塔とを少なくとも備える熱的に連通された蒸留システム中で、前記ガス状組成物を、前記第１の蒸留塔に供給することによって、および、前記第２の蒸留塔からプロパン組成物を回収することによって蒸留に付す工程；
を含むプロパン組成物と燃料成分とを併産する方法であって、
前記方法が、ガソリン燃料成分、航空燃料成分および／またはディーゼル燃料成分のうちの１つまたは複数を回収するために、Ｃ６～Ｃ３０炭化水素を含む前記液体水素化処理流を、任意的には少なくとも水素化異性化を含むさらなる接触水素化処理後に、分画に付す工程をさらに含む方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、一般的に、ガス状組成物を処理するための方法、およびプロパン組成物と燃料成分とを併産するための方法に関する。本開示は、特に、排他的ではないが、水素化処理流出物に由来するガス状組成物を処理する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
このセクションは、本明細書に記載されたいかなる技術も技術水準を代表するものであることを認めることなく、有用な背景情報を説明するものである。
【０００３】
プロパンは、典型的には、例えば家庭の暖房や輸送用燃料として使用される。
【０００４】
従来、プロパンは、確立された技術およびプロセスにより、粗鉱油から生産されてきた。しかし、鉱物油または化石油に由来するプロパンを、少なくとも部分的に生物由来の再生可能な材料に由来する、より環境的に持続可能なプロパンへと置き換える努力がなされてきた。
【０００５】
例えば、再生可能な材料は通常、かなりの量の酸素含有有機化合物を含み、および、粗鉱油の炭素数分布とは顕著に異なる炭素数分布を有しているため、粗鉱油からプロパンを得るための確立されたプロセスは、再生可能な材料に容易には転用できない。

【０００６】
したがって、特に再生可能な材料からプロパン組成物を得るための方法に対するニーズがある。
【発明の概要】
【０００７】
本発明は、ガス状組成物からプロパン組成物を分離するための改良された方法を提供することを目的とする。そのような方法のエネルギー消費を低減することが目的である。特には、例えば航空燃料などの燃料成分、ガソリンおよび／またはディーゼル燃料成分と、高品質のプロパン組成物とを併産するための、改良された商業規模のプロセスであって、例えばプロペンを製造するための接触脱水素などの触媒性アップグレードなどに使用可能なプロセスを提供することが目的である。
【０００８】
添付の特許請求の範囲は、保護範囲を定義する。特許請求の範囲に含まれない本明細書および／または図面中の装置、生成物および／または方法の例および技術的説明は、本発明を理解するために有用な例として提示されるものである。
【０００９】
第一の例示的側面において、ガス状組成物を処理する方法であって、以下：
（ｉ）H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状組成物を提供する工程であって、H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素の総計の量が、ガス状組成物の総計の重量の少なくとも８０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも８５ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも９０ｗｔ－％である、工程；ならびに
（ii）プロパン組成物を回収するために、ｎ個の蒸留塔と、少なくとも１つおよび最大でｎ－１個の凝縮器と、少なくとも１つおよび最大でｎ－１個のリボイラーとを備える熱的に連通された蒸留システム（ここでｎは２以上の整数）中で、前記ガス状組成物を蒸留に付す工程
を含む方法が提供される。
【００１０】
第二の例示的局面において、
（ｉ）水素化処理流出物を得るために、植物油、動物性脂肪および／または微生物油を含み、任意には炭化水素希釈剤を含む水素化処理フィードを、硫化水素化処理触媒を使用する水素化脱酸素を少なくとも含む接触水素化処理に付す工程：
H_2、H_2S、ＣＯ、CO_2、H_2O、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状ストリームとＣ６～Ｃ３０の炭化水素を含む液体水素化処理流とを少なくとも得るために、前記水素化処理流出物を気液分離に付す工程；
H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状組成物を得るために、前記ガス状ストリームを、少なくとも、H_2SおよびCO_2を除去するための精製、H_2分離、および乾燥を含む前処理に付す工程であって、H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素の総計の量が、ガス状組成物の総計の重量の少なくとも８０ｗｔ％、好ましくは少なくとも８５ｗｔ％、より好ましくは少なくとも９０ｗｔ％である工程；ならびに
（ii）リボイラーに接続されることなく凝縮器に接続された第１の蒸留塔と凝縮器に接続されることなくリボイラーに接続された第２の蒸留塔とを少なくとも備える熱的に連通された蒸留システム中で、前記ガス状組成物を、前記第１の蒸留塔に供給することによって、および、前記第２の蒸留塔からプロパン組成物を回収することによって蒸留に付す工程；
を含むプロパン組成物と燃料成分とを併産する方法であって、
前記方法が、ガソリン燃料成分、航空燃料成分および／またはディーゼル燃料成分のうちの１つまたは複数を回収するために、Ｃ６～Ｃ３０炭化水素を含む前記液体水素化処理流を、任意的には少なくとも水素化異性化を含むさらなる接触水素化処理後に、分画に付す

工程をさらに含む方法が提供される。

【００１１】

上記では、種々の拘束力のない例示的な局面および実施形態を例示した。前述の実施形態は、単に、種々の実施において使用され得る選択された局面または工程を説明するために使用される。ガス状組成物を処理するための本方法に関連して開示される実施形態および好ましい実施形態は、プロパン組成物および燃料成分を併産するための本方法にも同様に適用される。

【００１２】

いくつかの例示的な実施形態が、添付の図を参照して説明される。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】図１は、例示的な実施形態による工程（ii）の熱的に連通された蒸留の概略図である

【図２】図２は、本開示の方法の例示的な実施形態の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

以下の説明において、同様の参照符号は同様の要素または工程を示す。

本明細書中で言及される全ての規格は、出願日時点で入手可能な最新版である。

【００１５】

Ｃ４＋化合物とは、本開示の文脈において、少なくともＣ４の炭素数を有する化合物を指す。Ｃ４＋炭化水素とは、本開示の文脈において、少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を指す。Ｃ４＋炭化水素含有量とは、対象のストリームの総計の重量に対する、処理されるガス状組成物中の、本プロセス内の他のストリーム中の、または生成されたプロパン組成物中のＣ４＋炭化水素のｗｔ－％含有量を指す。該Ｃ４＋炭化水素含有量は、例えば（Ｃ４＋Ｃ５＋...）などのそれぞれの炭素数に関する成分の個々の含有量の合計量として測定される。Ｃ５＋炭化水素含有量は、少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素に関してそれぞれ使用される。

【００１６】

Ｃ５＋化合物とは、本開示の文脈において、少なくともＣ５の炭素数を有する化合物を指す。Ｃ５＋炭化水素とは、本開示の文脈において、少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素を指す。

【００１７】

熱的に連通された蒸留システムとは、本開示の文脈において、ｎ個の蒸留塔と、少なくとも１つおよび最大でｎ－１個の凝縮器と、少なくとも１つおよび最大でｎ－１個のリボイラーとを備える蒸留システムを指し、ここでｎは、２以上の整数である。換言すると、熱的に連通された蒸留システムにおいて、該（少なくとも）２つの蒸留塔に関して、１つの凝縮器および１つのリボイラーだけが存在するように、少なくとも２つの蒸留塔が凝縮器およびリボイラーを共有する。実験の部においては、２つの蒸留塔、１つの凝縮器、および１つのリボイラーを備えるシステムが、本発明の熱的に連通された蒸留システムの一例として研究されている。

【００１８】

凝縮器カラムとは、本開示の文脈において、凝縮器に（直接）連結されている、好ましくはその頂部で連結されている、かつ、リボイラーに（直接）接続されていない蒸留塔を意味する。リボイラー塔とは、本開示の文脈において、リボイラーに（直接）連結されている、好ましくはその塔底部で連結されている、かつ、凝縮器に（直接）接続されていない蒸留塔を意味する。したがって、例えば、凝縮器カラムの塔底部には、リボイラーが備えられておらず、および、例えば、リボイラー塔の頂部には、凝縮器が備えられていない。

【００１９】

蒸留塔の塔底部とは、本開示の文脈において、それぞれの蒸留塔における、ガス状組成

物の入口より下方、かつ、プロパン組成物の出口より下方であるセクションを意味する。蒸留塔の塔頂部とは、本開示の文脈において、それぞれの蒸留塔における、ガス状組成物の入口より上方、かつ、プロパン組成物の出口より上方の部分をいう。

【００２０】

従来の蒸留システムとは、本開示の文脈において、ｎ個の蒸留塔、ｎ個のリボイラーおよびｎ個の凝縮器を備える蒸留システムを意味し、ここでｎは、１以上の整数である。換言すると、従来の蒸留システムは、システム内に備えられている蒸留塔と同じ数のリボイラーおよび同じ数の凝縮器を備える。

【００２１】

プロパン回収は、本開示の文脈において、回収されたプロパン組成物中のプロパンの重量を工程（ii）の蒸留に供されたガス状組成物中のプロパンの重量で割ることにより決定される。商は、任意には、プロパン回収をｗｔ－％で表すために、１００％が乗じられてもよい。

【００２２】

本開示の文脈中で使用される場合、特段の指定がない限り、「含有量比（content ratio）」は、特定の成分の含有量の重量ベースでの比（ｗｔ－％／ｗｔ－％）を意味し、特段の指定がない限り、「含有量（content）」は、重量ベースでの含有量であり、および、例えばガス状組成物またはプロパン組成物の総計の重量などの対象の組成物の総計の重量に対して算出される。

【００２３】

本開示の文脈において使用される場合、航空燃料成分とは、例えばＡＳＴＭ　Ｄ７５６６－２０２１に規定される仕様などの航空燃料のための標準仕様を満たす、燃料組成物中での使用に適した炭化水素成分を意味する。典型的には、そのような航空燃料成分は、ＥＮ　ＩＳＯ　３４０５－２０１９にしたがって測定されて、約１００℃～約３００℃の範囲内、例えば約１５０℃～約３００℃の範囲内などで沸騰する。

【００２４】

本開示の文脈において使用される場合、ディーゼル燃料成分とは、例えばＥＮ　５９０－２０１３＋Ａ１－２０１７に規定される仕様などのディーゼル燃料のための標準仕様を満たす、燃料組成物中での使用に適した炭化水素組成物を意味する。典型的には、そのようなディーゼル燃料成分は、ＥＮ　ＩＳＯ　３４０５－２０１９にしたがって測定されて、約１６０℃～約３８０℃の範囲内で沸騰する。

【００２５】

本開示の文脈において使用される場合、ガソリン燃料成分とは、例えばＥＮ　２２８－２０１２＋Ａ１－２０１７に規定される仕様などのガソリン燃料のための標準仕様を満たす、燃料組成物中での使用に適した炭化水素組成物を意味する。典型的には、そのようなガソリン燃料成分は、ＥＮ　ＩＳＯ　３４０５－２０１９にしたがって測定されて、約２５℃～約２００℃の範囲内で沸騰する。

【００２６】

燃料および燃料成分の沸騰温度は，特に規定がされていない限り，例えばＥＮ　ＩＳＯ３４０５－２０１９などにしたがって測定されて、通常の大気圧下での温度を指す。

【００２７】

再生可能なまたはバイオベースのまたは生物起源のという用語は、再生可能な供給源（生物学的供給源）に由来する化合物または成分の存在を示す。再生可能または生物由来の炭素原子（生物起源炭素）は、化石起源の炭素原子と比較して、より多くの数の不安定な放射性炭素（^{14}C）原子を含む。したがって、^{12}Cおよび^{14}Cの同位体比を分析することによって、再生可能なまたは生物学的な原料由来の炭素化合物と化石原料由来の炭素化合物とを区別することが可能である。したがって、該同位体の特定の比率が、再生可能な炭素化合物を同定し、および、それを再生可能ではない炭素化合物から区別するために、「タグ」として使用され得る。同位体比は化学反応の過程で変化しない。生物学的または再生可能な供給源からの炭素の含有量を分析するための適切な方法の例は、ＤＩＮ　５１

６３７（２０１４）、ＡＳＴＭ Ｄ６８６６（２０２０）およびＥＮ １６６４０（２０１７）である。本開示の文脈において、生物学的または再生可能な原料に由来する（生物起源）炭素の含有量は、ＥＮ １６６４０（２０１７）にしたがって測定されて、材料中の総計の炭素（ＴＣ）の重量パーセントとしての材料中の生物起源炭素の量を意味する生物起源炭素含有量として表される。完全に生物起源である製品中の、総計の炭素含有量の生物起源炭素含有量は、約１００ｗｔ－％であり得る。本開示において再生可能な水素化処理フィード、希釈剤、ガス状組成物、プロパン組成物、および／または燃料成分の生物起源炭素含有量は、生物学的または再生可能な成分以外の他の炭素質成分が本開示の方法および／またはプロパン組成物において使用される場合においては、低くなるが、生物起源炭素含有量は、好ましくは少なくとも５ｗｔ－％である。

【００２８】

ガス状組成物を処理する方法であって、以下：

（ｉ）H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状組成物を提供する工程であって、H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素の総計の量が、ガス状組成物の総計の重量の少なくとも８０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも８５ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも９０ｗｔ－％である、工程；ならびに

（ii）プロパン組成物を回収するために、ｎ個の蒸留塔と、少なくとも１つおよび最大でｎ－１個の凝縮器と、少なくとも１つおよび最大でｎ－１個のリボイラーとを備える熱的に連通された蒸留システム（ここでｎは２以上の整数）中で、前記ガス状組成物を蒸留に付す工程

を含む方法が提供される。

【００２９】

H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素の総計の量は、ガス状組成物の総計の重量に対する前記個々の成分の重量の合計量として決定される。

【００３０】

本開示は、高いプロパン回収率、９５ｗｔ－％以上でさえでもある回収率を維持しながら、プロパン組成物の総計の重量に基づいて少なくとも９５ｗｔ－％プロパンなどの高純度を有するプロパン組成物をガス状組成物から得る方法を提供する。特に、本開示は、より多くの量、約２５ｗｔ－％でさえもあるＣ４＋炭化水素を含むガス状組成物からであっても、高純度のプロパン組成物を得る方法を提供する。ガス状組成物中のＣ４＋炭化水素の量、および特にはＣ５＋炭化水素の量が多くなるほど、例えば触媒性のアップグレード、例えばプロパンの脱水素化などのためなどのハイエンド用途のための仕様を満たす高純度のプロパン組成物を達成するということはより困難になるであろう。従来技術のプロセスは、プロパンの回収率およびプロパン組成物の収率を犠牲にすることなく、純度の仕様に到達することの困難性を有していた。ガス状組成物を熱的に連通された蒸留システムでの蒸留に付すことは、プロパン組成物の高い収率および高いプロパン回収率を維持しながら、製品の品質、すなわち回収されたプロパン組成物の品質の良好な制御を提供する。さらに、冷却および再沸騰の作業量も、例えば単式低温蒸留における蒸留などの従来の蒸留システムにおける蒸留に比べて軽減される。例えば、回収されたプロパン組成物は、さらなる精製を行わずとも、ＥＮ ５８９、ＤＩＮ ５１６２２、ＢＳ ４２５０またはＦＩＤ－５のプロパン仕様の１つまたはそれ以上を満たし得る。したがって、規格通りのプロパン組成物が、例えば単一の従来の低温蒸留塔などにおける蒸留と比較して、向上されたプロパン回収またはプロパン組成物の収率で、および、より低いエネルギー消費すなわち低減された凝縮器およびリボイラーの作業量で、得られ得る。さらに、本方法は、より向上された制御を提供し、これにより、例えば、プロパン組成物中のプロパン含有量、Ｃ４＋炭化水素含有量およびＣ５＋炭化水素含有量のそれぞれが、これらの全てに関する規格または目標を超えることなく、規格通りまたは目標通りに提供され得る。本開示の方法は、比較的多量のＣ４＋炭化水素を含むガス状組成物から高純度プロパン組成物を分離する

ために特に有利である。このようなガス状組成物は、再生可能な燃料成分の製造中に得られる水素化処理流出物から分離されたガス状ストリームであってもよいが、これに限定される訳ではない。

【００３１】

したがって、熱的に連通された蒸留システムを使用する本発明の方法は、ハイエンド使用のための厳格なプロパン仕様でさえも満たすことを含む、コスト効率の高い方式で高品質のプロパン組成物を製造するために適しており、しかもプロパン組成物になんらの付加価値を与えることなくプロパン組成物の収率を最終的に低下させるであろう過剰な精製を回避している。例えば単一の低温蒸留塔中での蒸留などの従来の蒸留を使用する従来技術の方法は、典型的には、ただ１つの不純物のレベル、すなわち、目標とされる製品仕様を満たすための最も重要な不純物のレベル（しばしば制限仕様と称される）の最適化を可能にしていた。これは、他の不純物に関する過剰品質を生じさせること、または、他の観点においては依然として過剰精製であり得る（ただし低い程度で）が制限仕様に関して譲歩することによる品質のトレードフを結果としてもたらした。したがって、従来技術の方法は、しばしば、品質のトレードフおよび／または低下されたプロパン組成物の収率を導いていた。

【００３２】

本方法において回収されるプロパン組成物は、プロパン組成物の総計の重量に基づいて、少なくとも９５ｗｔ－％、好ましくは少なくとも９６ｗｔ－％のプロパン、および、最大で５．０ｗｔ－％、好ましくは最大で３．０ｗｔ－％の、少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素、および、最大で０．２０ｗｔ－％、好ましくは最大で０．１８ｗｔ－％、より好ましくは最大で０．１３ｗｔ－％の、少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素を含み得る。

【００３３】

ガス状組成物は、ガス状組成物中の総計の炭素の重量（ＴＣ）に基づいて、少なくとも５０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも７５ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも９０ｗｔ－％、さらにより好ましくは少なくとも９５ｗｔ－％の生物起源炭素含有量を有し得る。本方法において回収されるプロパン組成物は、プロパン組成物中の総計の炭素の重量（ＴＣ）に基づいて、少なくとも５０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも７５ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも９０ｗｔ－％、さらにより好ましくは少なくとも９５ｗｔ－％の生物起源炭素含有量を有し得る。このような実施形態において、ガス状組成物またはプロパン組成物は、完全に再生可能（例えば約１００ｗｔ－％の生物起源炭素含有量を有する）であってもよく、または、再生可能な材料と化石材料とのブレンドであってもよい。

【００３４】

ある実施形態において、本方法において回収されるプロパン組成物は、（さらなる精製なしで）ＥＮ　５８９、ＤＩＮ　５１６２２、ＢＳ　４２５０またはＦＩＤ－５のプロパン仕様のうちの１つまたはそれ以上を満たすプロパン組成物である。

【００３５】

プロパン組成物中のメタン、エタン、プロパン、少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素、少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素、および／または、不飽和炭化水素（存在する場合）の含有量は、ＡＳＴＭ　Ｄ　２１６３にしたがって測定され得る。プロパン組成物中のCO_2の含有量は、ＡＳＴＭ　Ｄ　２５０５にしたがって測定され得る。プロパン組成物中のＣＯの含有量は、ＡＳＴＭ　Ｄ　２５０４にしたがって測定され得る。プロパン組成物中の硫黄含有化合物（例えばH_2SまたはＣＯＳなど）の含有量は、元素Ｓとして算出されて、ＡＳＴＭ　Ｄ　６６６７にしたがって測定され得る。プロパン組成物中の水の含有量は、ＡＳＴＭ　Ｄ　５４５４にしたがって測定され得る。

【００３６】

本方法において回収されるプロパン組成物は、液化プロパン組成物を提供するために、任意には、工程（ii）の蒸留中または蒸留後に、圧縮され得る。圧縮は、蒸留後に実施されてもよいし、例えばプロパン組成物が、少なくともプロパン組成物が取り出される段階

で、蒸留中に適用される条件下で液体状態にある場合などには蒸留の過程で実施されてもよい。

【００３７】

回収されたプロパン組成物は、プロパン含有製品に配合され得る。プロパン含有製品は、例えばｔｅｒｔ－ブチルチオール、テトラヒドロチオフェンおよびエタンチオールのうちの１つまたは複数などから選択される付臭剤を含み得る。プロパン組成物またはプロパン含有製品は、例えば暖房、車両用燃料、または調理のためなど使用可能である。

【００３８】

気体または液体の形状のプロパン組成物は、さらなる処理に付されてもよい。例えば、それは、脱水素生成物／流出物を得るために、触媒的脱水素を含む例えばハイドロリフォーミングなどの変換に付され得、その流出物から、任意的な精製および／または分画の後に、プロペン組成物を得るために、プロペンを含む画分が少なくとも回収される。プロペン組成物は、コモノマーありまたはなしで、重合反応に、またはポリマーを形成するために使用され得る。

【００３９】

ある好ましい実施形態において、工程（ii）で適用される熱的に連通された蒸留システムは、（直接）リボイラーに接続されることなく、（直接）凝縮器に、好ましくはその頂部で、連結される少なくとも第１の蒸留塔と、（直接）凝縮器に接続されることなく、（直接）リボイラーに、好ましくはその塔底部で、連結される第２の蒸留塔とを備える。これゆえ、これらの好ましい実施形態において、本開示で規定されるように、第１の蒸留塔は、凝縮器塔であり、および、第２の蒸留塔は、リボイラー塔である。したがって、凝縮器塔には、その塔底部にリボイラーが設けられることがなく、および、リボイラー塔には、その頂部に凝縮器が設けられることがなくてもよい。その結果、凝縮器塔とリボイラー塔との間の蒸気フローは、リボイラー塔から凝縮器塔への一方向性であり、および、凝縮器塔とリボイラー塔との間の液体フローは、凝縮器塔からリボイラー塔への一方向性である。一方向のフローは、双方向のフローよりも実施しやすく、かつ、蒸留のセットアップを容易にし得る。これらの好ましい実施形態において、ガス状組成物は、第１の蒸留塔に供給され、および、プロパン組成物は、第２の蒸留塔から回収される。他のある実施形態において、ガス状組成物は、第１の蒸留塔としてリボイラー塔に供給され得、および、プロパン組成物は、第２の蒸留塔として凝縮器塔から回収され得る。

【００４０】

工程（ii）の熱的に連通された蒸留システムは、（凝縮器塔およびリボイラー塔に加えて）１つまたは複数のさらなる蒸留塔を備え得る。このようなさらなる蒸留塔は、（互いに、または凝縮器塔と、またはリボイラー塔と）熱的に連通されていてもよく、されていなくてもよい。

【００４１】

ある実施形態において、液体フィードおよび液体還流は、凝縮器塔からリボイラー塔に提供され、ならびに、蒸気フィードおよび蒸気ボイルアップは、リボイラー塔から凝縮器塔に提供される。好ましい実施形態において、凝縮器塔の塔底物は、リボイラー塔の塔底部への液体フィードとして提供され、および、リボイラー塔の塔頂物は、凝縮器塔の塔頂部への蒸気フィードとして提供される。好ましくは、液体還流は、凝縮器塔の塔頂部から、蒸気フィードの入口の下方、リボイラー塔の塔頂部へ提供され、および、蒸気ボイルアップは、リボイラー塔の塔底部から、液体フィードの入口の上方、凝縮器塔の塔底部へ提供される。液体フィードまたは液体還流または蒸気フィードまたは蒸気ボイルアップのいずれか１つまたは任意の組み合わせは、塔間の連結流と称され得る。

【００４２】

リボイラー塔、凝縮器塔、および／または任意のさらなる蒸留塔は、互いに独立して、充填カラム、トレイもしくはプレートカラム、または任意の他の適切な蒸留塔であり得る。好ましくは、リボイラー塔、凝縮器塔、および／または任意のさらなる蒸留塔は、高圧蒸留（大気圧を超える圧力での蒸留）に適切である。ある実施形態において、凝縮器塔お

よびリボイラー塔は、共に、仕切り壁または複数の仕切り壁なしで提供され、すなわち仕切り壁または複数仕切り壁を備えない。さらに、任意的なさらなる蒸留塔は、仕切り壁または複数の仕切り壁なしで設けられ得る。

【００４３】

ある実施形態において、凝縮器塔は、例えばエタン、メタン、H_2などのプロパンより軽質な化合物を分離するように構成され、リボイラー塔は、少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素などのプロパンより重質な化合物を分離するように構成される。このように、凝縮器塔は熱的に連通された蒸留システムの精留部を形成し得、リボイラー塔は熱的に連通された蒸留システムのストリッピング部を形成し得る。

【００４４】

液体還流は、凝縮器塔からリボイラー塔へ、それぞれ１つまたは複数の導管を用いて、１つまたは複数の液体還流流として提供され得、同様に、蒸気ボイルアップは、リボイラー塔から凝縮器塔へ、１つまたは複数の蒸気ボイルアップ流として提供され得る。好ましくは、熱的に連通された蒸留システムは、１つの液体還流流が凝縮器塔からリボイラー塔に供給され、および／または、１つの蒸気ボイルアップ流がリボイラー塔から凝縮器塔に供給されるように配置される。このようにすると、塔の複雑さが最小化され、かつ、制御がより簡単になる。

【００４５】

凝縮器塔底物、またはリボイラー塔への液体フィードは、Ｃ４＋炭化水素、および、最大でも痕跡量の例えばCO、CO_2、CH_4、エタンおよび／またはH_2などのプロパンより軽質な化合物と共に、主に（例えば８０ｗｔ－％など）プロパンを含み得る。凝縮塔への蒸気ボイルアップは、主にプロパン、および、少量のＣ４＋炭化水素、および少量の例えばCO、CO_2、CH_4、エタンおよび／またはH_2などのプロパンより軽質な化合物を含み得る。また、リボイラー塔への液体還流は、プロパンおよびＣ４＋炭化水素を含み得る。リボイラー塔のオーバーヘッド、または凝縮器塔への蒸気フィードは、プロパン、および、少量の例えばCO、CO_2、CH_4、エタンおよび／またはH_2などのプロパンより軽質な化合物、および、少量のＣ４＋炭化水素を含み得る。

【００４６】

凝縮器塔とリボイラー塔の間の液体流、特には液体フィードおよび液体還流、ならびに蒸気流、特には蒸気フィードおよび蒸気ボイルアップの組成は、例えばフローレート、圧力および温度などのプロセス条件などに応じて、および／または、工程（ii）における蒸留に付されるガス状組成物の組成に応じて、変化または変動し得る。

【００４７】

液体のストリームは、凝縮器塔とリボイラー塔との間でポンプによって、または、例えば重力などによって促進される自然対流によって輸送され得る。凝縮器塔とリボイラー塔との間の蒸気流は、圧力差によって促進される自然対流によって、または、例えば１つまたは複数のコンプレッサーを使用して搬送され得る。好ましい実施形態において、凝縮器塔とリボイラー塔との間の蒸気流は、凝縮器塔とリボイラー塔との間の圧力差によって輸送されるように配置される。

【００４８】

典型的には、熱的に連通された蒸留システム内の圧力は、全体的な圧力制御装置を用いて制御され、および、例えば、カラム内部、バルブ等によって引き起こされる圧力降下などによって影響を受ける。熱的に連通された蒸留システム内の温度は、例えば圧力によって、およびストリームの組成によって影響される。熱的に連通された蒸留システムの温度および／または圧力条件はまた、例えばコンプレッサーおよび／または熱交換器などを用いて、塔間の連通ストリームを条件付けることによっても調整され得る。例えばストリームのフローレートを制御することにより、分離および温度に影響を与えることが可能である。

【００４９】

工程（ii）における蒸留は、例えばエタン、メタン、CO、CO_2、H_2などのプロパ

ンより軽質な化合物、および、例えばＣ４＋炭化水素などのプロパンより重質な化合物がプロパンから分離され得るように、凝縮器塔およびリボイラー塔に十分な理論段数を確保して実施され得る。

【００５０】

ある好ましい実施形態において、工程（ii）における蒸留は、大気圧を超える圧力（１気圧を超える圧力）下で行うことができる。凝縮器塔およびリボイラー塔は、加圧蒸留カラムであってもよい。典型的には、リボイラー塔内、特にリボイラー塔とリボイラーの組み合わせ上に垂直方向の圧力勾配があり、および／または凝縮器塔内、特に凝縮器塔と凝縮器の組み合わせに垂直方向の圧力勾配がある。圧力勾配は、例えば段数または塔の長さによって影響を受け得る。

【００５１】

ある実施形態において、工程（ii）の熱的に連通された蒸留システムは、１５００ｋＰａを超える圧力、好ましくは１９００ｋＰａを超える圧力、例えば１５００ｋＰａ～５０００ｋＰａ、または１９００ｋＰａ～４５００ｋＰａ、または２４００ｋＰａ～３９００ｋＰａの範囲内の圧力で操作される。

【００５２】

ある実施形態において、工程（ii）の熱的に連通された蒸留システムは、－７０℃を超える温度、例えば－６０℃を超える温度、好ましくは－７０℃から２５０℃、より好ましくは－７０℃～２００℃、さらにより好ましくは－７０℃～１８０℃の範囲内の温度で操作される。温度が－７０℃よりはるかに低い場合、例えば、ＣＯが固化し始め、熱的に連通された蒸留系に問題を引き起こす可能性がある。凝縮器塔と凝縮器の組み合わせは、－７０℃～１２０℃、好ましくは－７０℃～１００℃の範囲内の温度で操作され得、一方、リボイラー塔とリボイラーの組み合わせは、０℃～２５０℃、好ましくは０℃～２００℃、より好ましくは０℃～１８０℃の範囲内の温度で操作され得る。

【００５３】

ある好ましい実施形態において、工程（ii）の熱的に連通された蒸留システムは、１５００ｋＰａを超える圧力、好ましくは１９００ｋＰａを超える圧力、例えば１５００ｋＰａ～５０００ｋＰａの範囲内の圧力、または１９００ｋＰａ～４５００ｋＰａの範囲内の圧力、または２４００ｋＰａ～３９００ｋＰａの範囲内の圧力で、および、－７０℃を超える温度、例えば－６０℃を超える温度、好ましくは－７０℃～２５０℃の範囲内の温度、より好ましくは－７０℃～２００℃の範囲内の温度、さらにより好ましくは－７０℃～１８０℃の範囲内の温度で操作され得る。

【００５４】

ある好ましい実施形態において、凝縮器塔と凝縮器の組み合わせは、１５００ｋＰａ～５０００ｋＰａ、または１９００ｋＰａ～４５００ｋＰａ、または２４００ｋＰａ～３９００ｋＰａの範囲内の圧力、および、－７０℃～１２０℃、好ましくは－７０℃～１００℃の範囲内の温度で操作される。好ましくは、凝縮器塔と凝縮器の組み合わせにおける最低温度は０℃未満である。凝縮器塔と凝縮器の組み合わせを低温条件で運転することにより、プロパンの回収率およびプロパン組成物の収率を向上させることが可能である。

【００５５】

ある実施形態において、工程（ii）の熱的に連通された蒸留システムは、リボイラー塔とリボイラーの組み合わせにおける最低圧力が、凝縮器塔と凝縮器の組み合わせにおける最高圧力よりも高くなるように操作され、リボイラー塔とリボイラーの組み合わせにおける最低圧力は、凝縮器塔と凝縮器の組み合わせにおける最高圧力よりも、好ましくは２０ｋＰａ～１５０ｋＰａ高く、より好ましくは３０ｋＰａ～１２０ｋＰａ高い。リボイラー塔とリボイラーの組み合わせにおける圧力が、凝縮器塔と凝縮器の組み合わせにおける圧力よりも高い場合、コンプレッサーは必ずしも必要ではないが、蒸気流は、圧力差によって促進される自然対流によって、リボイラー塔から凝縮器塔へ搬送され得、それによってエネルギー消費が低減される。リボイラー塔とリボイラーの組み合わせと凝縮器塔と凝縮器の組み合わせとの間のより大きな圧力差は、エネルギー消費を増加させ得、および、蒸

留温度の上昇を必要とし得、これは熱的に連通された蒸留システムのセットアップを複雑にさせ得るため、例えば１２０ｋＰａ未満または３０ｋＰａから～１２０ｋＰａの範囲内などの適度な圧力差が好ましい。それでもなお、リボイラー塔とリボイラーの組み合わせにおける最低圧力が、凝縮器塔と凝縮器の組み合わせにおける最高圧力よりも高くならないように熱的に連通された蒸留システムを操作すること、および、蒸気流をリボイラー塔から凝縮器塔へ、例えば、１つまたは複数のコンプレッサーを用いて輸送することもまた可能である。

【００５６】

凝縮器塔と凝縮器の組み合わせ、およびリボイラー塔とリボイラーの組み合わせの両方が、比較的高い／広い温度勾配を有していてもよい。典型的には、温度プロファイルは、凝縮器段またはリボイラー段に近いほど急峻であるが、そうでく、特に互いに比較的近い沸点を有するＣ４およびＣ２からＣ３を主に分離する場合、温度プロファイルは急峻でなくともよい。

【００５７】

ある実施形態において、熱的に連通された蒸留システムは、リボイラー塔とリボイラーの組み合わせよりも、凝縮器塔と凝縮器の組み合わせにおいて、より大きな温度勾配（Ｔｍａｘ－Ｔｍｉｎ）、および好ましくはまた、より大きな圧力勾配（ｐｍａｘ－ｐｍｉｎ）を用いて操作される。

【００５８】

ある実施形態において、リボイラー塔とリボイラーの組み合わせは、１５００ｋＰａ～５０００ｋＰａ、または１９００ｋＰａ～４５００ｋＰａ、または２４００ｋＰａ～３９００ｋＰａの範囲内の圧力、および０℃～２５０℃、好ましくは０℃～２００℃、より好ましくは０℃～１８０℃の範囲内の温度で操作される。好ましくは、凝縮器塔と凝縮器の組み合わせにおける最も低い温度は０℃未満であり、リボイラー塔とリボイラーの組み合わせにおける最も高い温度は、凝縮器塔と凝縮器の組み合わせにおける最高温度よりも高く、好ましくは３０℃～１５０℃、より好ましくは５０℃～１２０℃高い温度であり、好ましくは、リボイラー塔とリボイラーの組み合わせにおける最も低い温度は、最大でも凝縮器塔と凝縮器の組み合わせにおける最も高い温度と同じ高さである。

【００５９】

プロパン組成物に加えて、他の組成物またはストリームを工程（ii）から回収してもよい。ある実施形態において、例えばH_2、ＣＯ、CO_2、CH_4およびエタンを含む軽質化合物のストリームは、凝縮器塔オーバーヘッド蒸気として回収されてもよく、Ｃ４＋炭化水素を含む重質化合物のストリームは、工程（ii）の熱的に連通された蒸留システムからリボイラー塔底物して回収されてもよい。プロパン組成物は、リボイラー塔から、例えばリボイラー塔の製品トレイから回収され得る。

【００６０】

工程（ii）の熱的に連通された蒸留システムから出る軽質化合物のストリームは、典型的には、ＣＯ、CO_2、CH_4、エタンおよびH_2を含み、および、少なくとも痕跡量であるプロパンを含み得る。軽質化合物のストリームは高い発熱価を有し、したがって、エネルギーとして燃焼され得る。任意的には、工程（ii）の熱的に連通された蒸留システムから出る軽質化合物のストリームは、例えば１５００ｋＰａより高い、好ましくは１９００ｋＰａより高い、例えば１５００ｋＰａ～５０００ｋＰａの範囲内、または１９００ｋＰａ４５００ｋＰａの範囲内、または２４００ｋＰａ～３９００ｋＰａの範囲内などの比較的高い圧力を有し得るので、軽質化合物のストリームは、例えば膜分離技術を使用することなどによって、好適にH_2分離に付され得る。

【００６１】

工程（ii）で熱的に連通された蒸留システムから出る重質化合物のストリームは、Ｃ４＋炭化水素を含み、および、いくぶんかのプロパンを含んでいてもよい。この重質化合物のストリームは、例えば、ナフサ中の成分として、および／または、水蒸気改質によるH_2の製造において使用され得る。

【００６２】
ある実施形態において、工程（ｉ）で提供され、および工程（ii）で蒸留に付されるガス状組成物は、ガス状組成物の総計の重量に基づいて、少なくとも６０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも６５ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも７０ｗｔ－％、例えば６０～８５ｗｔ－％、または６５～８０ｗｔ－％、または７０～７５ｗｔ－％のプロパンを含む。プロパンがガス状組成物の主成分であることは、本方法の効率を高める。
【００６３】
ある実施形態において、工程（ｉ）で提供され、および工程（ｉｉ）で蒸留に付されるガス状組成物は、少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を、ガス状組成物の総計の重量に基づいて、最大で１８．５ｗｔ－％、好ましくは最大で１８．０ｗｔ－％、より好ましくは最大で１７．０ｗｔ－％、さらにより好ましくは最大で１６．０ｗｔ－％、最も好ましくは最大で１０．５ｗｔ－％、および／または、少なくとも５．０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも７．０、より好ましくは少なくとも９．０ｗｔ－％、例えば５．０～１８．５ｗｔ－％、または７．０～１７．０ｗｔ－％、または９．０～１６．０ｗｔ－％含む。本方法は、重質のテイル（Ｃ４＋）の高い含有量を有するガス状組成物の処理に特に有益であり、および、回収されたプロパン組成物中の目標とされる低いＣ４＋含有量を達成することができる。
【００６４】
ある実施形態において、工程（ｉ）で提供され、および工程（ii）で蒸留に付されるガス状組成物は、少なくとも０．０５、好ましくは０．０５～０．４０、より好ましくは０．０７～０．３５、さらにより好ましくは０．０９～０．３０、最も好ましくは０．１０～０．２０の範囲内である、少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素のプロパンに対する含有量比を有する。
【００６５】
ある実施形態において、工程（ｉ）で提供され、および工程（ｉｉ）で蒸留に付されるガス状組成物は、ガス状組成物の総計の重量をベースとして、最大で１５．０ｗｔ－％、好ましくは最大で１０．０ｗｔ－％、より好ましくは最大で８．０ｗｔ－％の０ｗｔ－％、さらにより好ましくは最大で６．０ｗｔ－％、および／または少なくとも１．５ｗｔ－％、好ましくは少なくとも２．０ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも３．０ｗｔ－％、例えば１．５～１５．０ｗｔ－％、または２．０～１０．０ｗｔ－％、または３．０～８．０ｗｔ－％である、少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素を含む。本方法は、重質のテイル（Ｃ４＋）、特にはＣ５＋炭化水素の高い含有量を有するガス状組成物の処理に特に有益であり、および、回収されたプロパン組成物中での目標とされる非常に低いＣ５＋炭化水素含有量を達成することができる。従来の蒸留プロセスは、特にＣ５＋の含有量がこのように低いプロパン組成物を得ることへの困難性を有している。
【００６６】
ある実施形態において、工程（ｉ）で提供され、および工程（ii）で蒸留に付されるガス状組成物は、少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素を含み、および、少なくとも０．０１、好ましくは０．０１～０．３５、より好ましくは０．０２～０．３０、さらにより好ましくは０．０３～０．２５、最も好ましくは０．０４～０．１５の範囲内である、少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素のプロパンに対する含有量比を有する。
【００６７】
ある実施形態において、工程（ｉ）で提供され、および工程（ii）で蒸留に付されるガス状組成物は、プロパンより軽質な化合物、例えば、H_2、メタンおよびエタンなどを、ガス状組成物の総計の重量に基づいて、最大で３５ｗｔ－％、好ましくは５～３０ｗｔ－％、より好ましくは１０から２５ｗｔ－％含み、および／または、ガス状組成物の総計の重量に基づいて、１～１０ｗｔ－％、好ましくは２～９ｗｔ－％、より好ましくは３～８ｗｔ－％のH_2を含む。本方法は、プロパンより軽質な化合物の含有量が高いガス状組成物を処理することができる一方、プロパンより軽質な化合物の最大でも中程度である含有量は、凝縮器およびリボイラーのより少ない作業量を確実とし、ならびに、熱的に連通さ

れた蒸留システムにおいて、より小型の装置およびより高い圧力を使用することを可能にする。

【００６８】

ある実施形態において、工程（ｉ）において提供され、および工程（ｉｉ）で蒸留に付されるガス状組成物は、ガス状組成物の総計の重量に基づいて、最大で１５ｗｔ－％、好ましくは１～１５ｗｔ－％、より好ましくは２～１０ｗｔ－％のＣＯ、および／または、ガス状組成物の総計の重量に基づいて、０．０１～５．０ｗｔ－％、好ましくは０．１～３．０ｗｔ－％のCO_2を含む。ＣＯおよび／またはCO_2は、例えば植物油、動物脂肪、微生物油などの再生可能な水素化処理フィードを水素化処理することによって得られ得るガス状組成物中の典型的な不純物であり、これは、それらの脱酸素処理が、H_2Oだけでなく、水素化処理条件が脱カルボニル化／脱炭酸反応をどの程度促進するかによって、様々な量のＣＯおよびCO_2をもまた生成するだめである。例えばアミンスクラバーなどを使用したスイートニングは、CO_2の少なくとも一部を除去することができるが、その一部、特にはＣＯは、典型的には、ガス状組成物中に残存する。本方法は、ＣＯおよびCO_2の両方を、例えば触媒的アップグレード、例えばプロパンのプロピレンへの脱水素化などのためなどの、プロパン組成物のハイエンド用途の仕様で要求されるほどの低いレベルまで除去することができる。

【００６９】

ある好ましい実施形態において、（ｉ）ガス状組成物を提供することは、少なくともガス状ストリームを得るために、水素化処理流出物を気液分離に付すこと、および任意には、ガス状組成物を得るために、ガス状ストリームを前処理に付すことを含む。ガス状組成物を得るために、ガス状ストリームを、少なくともH_2分離を含む前処理に付すことを含む実施形態において、分離されたH_2またはその少なくとも一部は、好ましくは、方法の費用効率および持続可能性をさらに改善するように、水素化処理にリサイクルされる。さらに、工程（ii）において任意的に回収される軽質化合物のストリームからもまたH_2が分離される場合、前記軽質化合物のストリームから分離されたH_2の少なくとも一部は、工程（ｉ）の前処理において分離されたH_2の少なくとも一部と組み合わされ得、および、好ましくは、組み合わされたH_2のストリームの少なくとも一部は、水素化処理にリサイクルされる。このようなリサイクルは、工程（ii）において軽質化合物のストリームから分離されるH_2および／または工程（ｉ）の前処理において分離されるH_2中に存在し得る痕跡量のＣ４＋炭化水素の一部を捕捉することに役立ち得る。

【００７０】

ガス状ストリームを、少なくともH_2分離を含む前処理に付すことは、水素化処理流出物から分離されたガス状ストリームが高いH_2含有量を有し得るため有益であり、一方、中程度の含有量のプロパンより軽質な化合物しか有さないガス状組成物を工程（ii）で処理することは、蒸気で説明されたような利点を提供する。

【００７１】

ある実施形態において、（ｉ）ガス状組成物を提供することは、水素化処理流出物を得るために、植物油、動物性脂肪、微生物油、粗油、熱的、例えば熱触媒的および／または酵素的に液化された有機廃棄物および残渣、例えばバイオマス廃棄物および残渣など、都市固体廃棄物および／または廃プラスチック、またはこれらの組み合わせを含む水素化フィードを、任意には炭化水素希釈剤と共に、水素化脱酸素（ＨＤＯ）、水素化分解、水素異性化、水素化熱分解、水素化脱硫（ＨＤＳ）、水素化脱窒素（ＨＤＮ）、水素化脱ハロゲン化（ＨＤＸ）、水素化脱芳香族化（ＨＤＡ）、水素化脱金属化および／または水素化を含む触媒的水素化処理に付すこと；少なくともガス状ストリームを得るために、水素化処理流出物を気液分離に付すこと；ならびに、ガス状組成物を得るために、ガス状ストリームを前処理に付すこと、を含む。様々な持続可能なおよび／または再生可能な材料が、水素化処理フィードとして、任意には、特に発熱性水素化処理において温度を制御するための炭化水素希釈剤と共に、使用され得る。水素化処理フィードの組成および／または不純物、ならびに、製造が望まれる他の生成物に依存して、適切な接触水素化処理およびそ

のための条件が選択され得る。ある好ましい実施形態において、（ｉ）ガス状組成物を提供することは、水素化処理流出物を得るために、植物油、動物性脂肪、微生物油、および／またはそれらの組み合わせを含む水素化処理フィードを、任意には炭化水素希釈剤と共に、少なくとも水素化脱酸素を含む触媒的水素化処理に付すこと；少なくともガス状ストリームおよび液体水素化処理ストリームを得るために、水素化処理流出物を気液分離に付すこと；ガス状組成物を得るために、ガス状ストリームを前処理に付すこと；ならびに、さらなる水素化処理流出物を得るために、液体水素化処理ストリームの少なくとも一部を少なくとも水素化異性化を含むさらなる触媒的水素化処理に付すこと；少なくともさらなるガス状ストリームおよび異性化されたＣ６～Ｃ３０の炭化水素を含むさらなる液体水素化処理ストリームを得るために、さらなる水素化処理流出物をさらなる気液分離に付すこと；さらなるガス状ストリームの少なくとも一部を、前処理の前または後のガス状ストリームと組み合わせること；ならびに、ガソリン燃料成分、航空燃料成分および／またはディーゼル燃料成分のうちの１つまたは複数を回収するために、異性化されたＣ６～Ｃ３０の炭化水素を含むさらなる液体水素化処理ストリームを分画に付すこと、を含む。

【００７２】

ある好ましい実施形態において、（ｉ）ガス状組成物を提供することは、水素化処理流出物を得るために、植物油、動物性脂肪および／または微生物油を含む水素化処理フィードを、任意には炭化水素希釈剤と共に、硫化水素化処理触媒を使用する少なくとも水素化脱酸素を含む触媒的水素化処理に付すこと；少なくとも、H_2S、ＣＯ、CO_2、H_2O、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状ストリームと、Ｃ６～Ｃ３０の炭化水素を含む液体水素化処理ストリームとを得るために、水素化処理流出物を気液分離に付すこと；ガス状ストリームを、H_2SおよびCO_2を除去するための少なくとも精製を含む前処理、H_2分離、および、乾燥されたH_2S、CO_2およびH_2枯渇ガス状ストリームをガス状組成物として得るための乾燥に付すこと、を含み；ならびに、該方法は、ガソリン燃料成分、航空燃料成分および／またはディーゼル燃料成分のうちの１つまたは複数を回収するために、Ｃ６～Ｃ３０炭化水素を含む液体水素化処理ストリームを、任意には少なくとも水素化異性化を含むさらなる触媒的水素化処理の後に、分画に付すことをさらに含む。

【００７３】

工程（ｉ）において提供される、H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状組成物であって、H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素の総計の量が、ガス状組成物の総計の重量の少なくとも８０ｗｔ－％、好ましくは少なくとも８５ｗｔ－％、より好ましくは少なくとも９０ｗｔ－％であるガス状組成物は、水素化処理に由来、特には、植物油、動物性脂肪および／または微生物油の水素化処理に由来し得る。特には、工程（ｉ）で提供されるガス状組成物は、特には植物油、動物性脂肪および／または微生物油の水素化処理からの水素化処理流出物の気液分離からのガス状ストリームとして得られ得るまたは得られる。水素化処理は、例えば、ガソリン、ディーゼルおよび／または航空燃料成分など、好ましくは航空燃料成分などの燃料成分を製造するための水素化処理であってよい。例えば、ガス状組成物は、フィンランド国特許第１００２４８号明細書、米国特許第８８５９８３２号明細書、米国特許第１０８００９７６号明細書、米国特許第１０８００９７６号明細書、米国特許第１０８００９７６号明細書、欧州特許１７４１７６８号明細書、米国特許第１０８００９７６号明細書、欧州特許１７４１７６８号明細書、米国特許第１０９４１３４９号明細書、米国特許第８７４２１８５号明細書、欧州特許３５１７５９１号明細書、米国特許第１０９４１３４９号明細書、米国特許第８７４２１８５号明細書、欧州特許３５１７５９１号明細書、欧州特許１７４１７６８号明細書、米国特許第１０９４１３４９号明細書、米国特許第８７４２１８５号明細書、欧州特許３５１７５９１号明細書、欧州特許１７４１７６８号明細書、米国特許第１０９４１３４９号明細書、米国特許第８７４２１８５号明細書、欧州特許３５１７５９１号明細書、欧州特許２１４１２１７号明細書、米国特許第５７０５７２２号明細書、中国特許第１０７４８８４６２号明細書、

米国特許第９５６７２６４号明細書のいずれか１つに記載されている水素化処理からの水素化処理流出物から分離されたガス状ストリームであり得る。

【００７４】

より厳しい水素化処理条件により航空用パラフィンを製造する場合、比較的多量のＣ４＋炭化水素が水素化処理流出物のガス状ストリームに入り込む傾向があるため、本発明の方法は、そのような気体画分から高純度のまたは規格内のプロパン組成物を回収するために特に有利である。本方法により、気体画分中のＣ４＋炭化水素の量が比較的多いにもかかわらず、高いプロパン回収およびプロパン組成物の収率、ならびに、比較的低い凝縮器およびリボイラーの作業量で、規格通りのプロパン組成物を回収することができる。

【００７５】

特に水素化処理フィードが植物油、動物性脂肪、微生物油、および／またはそれらの組み合わせを含む場合の、特に燃料範囲の炭化水素を製造するための、水素化処理フィードの水素化処理は、水素化処理流出物から分離されたガス状ストリームに入り込んだ多量の気体反応生成物の生成を伴うことがある。これらの反応生成物の例としては、脂肪酸などの有機酸素含有物からの水素化処理（ＨＤＯ）によって開裂されたH_2O；脂肪酸などの有機酸素含有物の脱カルボニル化および脱炭酸によって開裂されたＣＯおよびCO_2；例えばグリセリド由来および／または分解によるプロパン；例えば脂肪酸などの有機酸素含有物のメタン、エタン、Ｃ４＋炭化水素を含む様々な分解生成物、またはそこから得られる、もしくは、希釈に使用された炭化水素；いくつかの水素化処理フィードに存在するおよび／または硫化水素化処理触媒の活性を維持するために添加される有機硫黄含有化合物から水素化脱硫によって開裂されたH_2S；および植物油、動物性脂肪、微生物油などの再生可能な水素化処理フィードに通常存在する有機窒素含有化合物から水素化脱窒素によって開裂されたNH_3などが挙げられる。さらに、水素化処理流出物から分離されたガス状ストリームは、かなりの量の未使用（未反応）の水素（H_2）を含み得る。ガス状ストリームは、ガス状ストリームの総計の重量に基づいて、少なくとも７０ｍｏｌ－％、例えば少なくとも７５ｍｏｌ－％、少なくとも８０ｍｏｌ－％の水素（H_2）を含み得、および／または、H_2含有量は、９５ｍｏｌ－％未満、例えば９０ｍｏｌ－％未満であってもよい。

【００７６】

例えば植物油、動物性脂肪、微生物油などの再生可能な水素化処理フィードを水素化処理することは、再生可能なディーゼル燃料成分を製造するためだけでなく、再生可能な航空燃料成分を製造するためにも関心を集めている。典型的にはＣ１６～Ｃ２０の炭素鎖長骨格を有する脂肪酸を含む植物油、動物性脂肪、微生物油などの再生可能な水素化処理フィードからの、Ｃ８～Ｃ１５の炭素鎖長を有する典型的な航空燃料範囲の炭化水素の収率を増加させるために、（再生可能なディーゼル燃料成分の製造と比較して）より多くの分解が達成されるように、水素化処理は調整され得る。所望の航空燃料範囲のＣ８～Ｃ１５炭化水素に加えて、より短鎖の炭化水素（最大でＣ７の炭素数を有する炭化水素）もまた、例えば、より厳しい水素化処理条件、例えば、より高い温度および／または圧力、またはより高い分解活性および／または選択性を有する触媒または助触媒を使用することにより達成される分解の増加により形成される。

【００７７】

このような方法は、（ディーゼル燃料範囲の炭化水素を製造するために最適化された水素化処理と比較して）より多くの航空燃料範囲のパラフィンを得るための水素化処理のあいだの増加された分解は、Ｃ４＋炭化水素の形成だけでなく、（フィードのグリセロール部位に由来するプロパンに加えて）プロパンの形成もまた増加させ、全体的なプロパン収率を増加し得るため、植物油、動物性脂肪、微生物油、および／またはそれらの組み合わせを含む水素化処理フィードから高品質のプロパン組成物および燃料成分を併産するために特に有益である。

【００７８】

さらに、高品質のプロパン組成物は、方法中のガス状および／または液体のストリーム

のリサイクルを制限する必要なく、巻き込まれたＣ４＋炭化水素、特にはＣ４～Ｃ６炭化水素を多量に含むガス状組成物からさえも製造され得る。

【００７９】

本方法は、柔軟性を提供する現実正解の様々な条件に特に良好に適しているため、ユニットの構成、プロセス条件の選択、および／または、フィード特性における変動が、回収されるプロパン組成物の品質を損なわない。

【００８０】

好ましくは、（ｉ）水素化処理流出物を得るために、植物油、動物性脂肪および／または微生物油を含み、任意には炭化水素希釈剤を含む水素化処理フィードを、硫化水素化処理触媒を使用する水素化脱酸素を少なくとも含む接触水素化処理に付す工程；

H_2、H_2S、ＣＯ、CO_2、H_2O、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状ストリームとＣ６～Ｃ３０の炭化水素を含む液体水素化処理流とを少なくとも得るために、前記水素化処理流出物を気液分離に付す工程；

H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含むガス状組成物を得るために、前記ガス状ストリームを、少なくとも、H_2SおよびCO_2を除去するための精製、H_2分離、および乾燥を含む前処理に付す工程であって、H_2、メタン、エタン、プロパンおよび少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素の総計の量が、ガス状組成物の総計の重量の少なくとも８０ｗｔ％、好ましくは少なくとも８５ｗｔ％、より好ましくは少なくとも９０ｗｔ％である工程；ならびに

（ii）リボイラーに接続されることなく凝縮器に接続された第１の蒸留塔と凝縮器に接続されることなくリボイラーに接続された第２の蒸留塔とを少なくとも備える熱的に連通された蒸留システム中で、前記ガス状組成物を、前記ガス状組成物を前記第１の蒸留塔に供給することによって、および、前記第２の蒸留塔からプロパン組成物を回収することによって蒸留に付す工程；

を含むプロパン組成物と燃料成分とを併産する方法であって、

前記方法が、ガソリン燃料成分、航空燃料成分および／またはディーゼル燃料成分のうちの１つまたは複数を回収するために、Ｃ６～Ｃ３０炭化水素を含む前記液体水素化処理流を、任意的には少なくとも水素化異性化を含むさらなる接触水素化処理後に、分画に付す工程をさらに含む方法が提供される。

【００８１】

１つまたは複数の燃料成分を回収することに加えて、特に、ガソリン燃料成分、航空燃料成分、および／またはディーゼル燃料成分の１つまたは複数を回収することに加えて、これらの燃料成分の様々なグレードを含めて、電気技術流体用の炭化水素組成物および／または船舶用燃料成分などの、燃料成分以外の他の炭化水素組成物および／またはガソリン燃料成分、航空燃料成分、またはディーゼル燃料成分以外の他の燃料成分も、本開示による方法の分画から回収することができる。

【００８２】

ある実施形態において、ガス状ストリームを前処理に付すことは、少なくとも、H_2SおよびCO_2を除去するための精製、H_2の分離、および、乾燥されたH_2S、CO_2およびH_2枯渇ガス状ストリームをガス状組成物として得るための乾燥を含む。国際公開第２０１７／０４５７９１号または国際公開第２０２１／１１０５２４号に開示されるような、従来から使用されている前処理操作および装置を使用してもよい。ガス状ストリームの前処理は、少なくとも、H_2SおよびCO_2を除去するための精製、ならびに場合によっては、NH_3などの他の不純物を除去するための精製を含む。酸性ガス、特にH_2Sの存在は、例えば、膜分離によって行われ得るその後のH_2分離に任意的に使用される膜材料などに有害であり得る。さらに、CO_2に加えたH_2Sの存在は、蒸留によってプロパンから容易に分離できないＣＯＳの形成をもたらし得る。ＣＯＳの生成は平衡反応であるため、CO_2とH_2Sの含有量を増やし、H_2Oの含有量を減らすことで、ＣＯＳ側にシフトされる。したがって、乾燥前にCO_2およびH_2Sを除去することにより、ＣＯＳの生成を抑制することができる。本開示の方法は、H_2SおよびCO_2枯渇ガス状ストリームを

H_2分離、および、乾燥H_2S、CO_2およびH_2枯渇ガス状ストリーム、ならびに、分離されたH_2ストリームとしてH_2に富むストリームを得るための乾燥に付すことを含み得る。

【００８３】

H_2の分離は、選択膜を用いて好ましくは行われる（選択的膜分離）。しかし、H_2（および任意には同時に他の気体成分）を分離するための他の方法は、スイング吸着などの任意の他の適切な方法を使用して実行することができる。水素選択性膜は、保持液中で、水素の大部分を優先的に透過し、プロパンおよびＣ４＋炭化水素の大部分を拒否するという点で、プロパンよりも水素に選択的であることが好ましい。通常、膜は、透過ストリーム（H_2が富化されたストリーム）中の水素（H_2）のより高い純度もたらすであろうことから、保持ストリーム中に水素（H_2）の一部が残るように操作される。H_2O、CO_2、H_2SおよびNH_3は、膜のタイプおよび膜分離の条件（温度および圧力など）に応じて、拒否または部分的に拒否される一方、存在する場合、ＣＯおよびプロパンよりも軽質な炭化水素もまた、プロパンと共に拒否され得る。膜透過の原動力は、透過側よりも供給側の圧力が高いことによってもたらされる。例えば、フィード側の圧力は、１０バール（ゲージ）以上、例えば３０バール（ゲージ）以上、または５０バール（ゲージ）以上であり得、透過側の圧力は、フィード側の圧力よりも少なくとも１バール低い圧力、例えば少なくとも５バール低い圧力、または少なくとも１０バール低い圧力、または少なくとも３０バール低い圧力を含み得る。

【００８４】

乾燥は、H_2分離前に行ってもよいし、H_2分離後に行ってもよい。処理効率を考慮すると、乾燥はH_2分離後に行うのが好ましい。このようにすれば、より小さな乾燥装置が必要とされるため、より少ない設置スペースおよびより低い投資費用しか必要とされない。乾燥は、従来公知の化学的および／または物理的方法、例えば吸着剤および／または吸水剤を用いて実施することができる。特に好ましい実施形態の一つは、モレキュラーシーブ脱水床を用いた乾燥である。

【００８５】

水素化処理フィードは、植物油、動物性脂肪、微生物油、粗油、熱的、例えば熱触媒的および／または酵素的に液化された有機廃棄物および残渣、例えばバイオマス廃棄物および残渣、都市固形廃棄物および／または廃プラスチック、および／またはそれらの任意の組み合わせを含み得る。好ましくは、再生可能な水素化処理フィードが使用される。再生可能な水素化処理フィードとは、特に、例えば植物（plant）油／脂肪、植物（vegetable）油／脂肪、動物性油／脂肪、魚油／脂肪および／または藻類油／脂肪、および／または、他の微生物プロセスからの油／脂肪などの、通常、遊離脂肪酸および／またはグリセリドを含有する油および／または脂肪を含有する生物学的原料由来のフィードストックを指す。前記油／脂肪は、例えば、遺伝子操作された藻類油／脂肪、他の微生物プロセスからの遺伝子操作された油／脂肪、および／またはまた遺伝子操作された植物油／脂肪を含み得る。例えばアルキルエステル（例えばメチル、エチル、プロピル、イソ－プロピル、ブチル、ｓｅｃ－ブチルエステルなどの典型的にはＣ１Ｃ５－アルキルエステル）などの、そのような材料の成分もまた使用され得る。好ましくは、植物油、動物性脂肪、微生物油、および／またはそれらの任意の組み合わせを含む再生可能な水素化処理フィードが使用される。

【００８６】

再生可能な水素化処理フィードに使用可能な植物油の例としては、菜種油、キャノーラ油、大豆油、ヤシ油、ヒマワリ油、パーム油、パーム核油、ピーナッツ油、アマニ油、ゴマ油、トウモロコシ油、ケシ種子油、綿実油、大豆油、トール油、トウモロコシ油、ヒマシ油、ジャトロファ油、ホホバ油、オリーブ油、亜麻仁油、カメリナ油、ベニバナ油、ババス油、アブラナ油、米ぬか油、ならびに、例えばパームオレイン、パームステアリン、パーム脂肪酸蒸留物（ＰＦＡＤ）、精製トール油、トール油脂肪酸、トール油樹脂酸、トール油不けん化物、トール油ピッチ（ＴＯＰ）などの上述のオイルの画分および残渣、な

らびに、使用済み植物性食用油などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。再生可能な水素化処理フィードに使用可能な動物性脂肪の例としては、獣脂、ラード、イエローグリース、ブラウングリース、魚脂、鶏脂、および動物由来の使用済み食用油が挙げられるが、これらに限定されない。再生可能な水素化処理フィードに使用可能な微生物油の例としては、藻類脂質、真菌類脂質、バクテリア脂質が挙げられる。

【００８７】

植物油、動物性脂肪、微生物油、および／またはそれらの任意の組み合わせは、典型的には、脂肪酸のエステルを含むＣ１０～Ｃ２４脂肪酸、グリセリド、すなわち脂肪酸のグリセロールエステル、リン脂質、糖脂質、スフィンゴ脂質などを含む。グリセリドとしては、具体的には、モノグリセリド、ジグリセリドおよびトリグリセリドを挙げることができる。水素化すると、グリセリドのグリセロール骨格は、通常、再生可能なプロパンに変換される。したがって、本開示はまた、再生可能な水素化処理フィードから再生可能なプロパン組成物を製造する方法に関する。

【００８８】

本開示は、水素化処理フィードの組成および操作条件の容易な調整を可能にする柔軟なプロセスを提供し、それにより、ガソリン燃料成分、航空燃料成分および／またはディーゼル燃料成分、および高品質のプロパン組成物を、一般的なまたは予測される市場の需要に最も適合する比率で得ることができる。

【００８９】

水素化処理フィードまたは任意のその構成的フィード、特には、植物油、動物性脂肪、微生物油、粗油、熱触媒的におよび／または酵素的に液化された有機廃棄物および残渣、例えばバイオマス廃棄物および残渣、都市固形廃棄物および／または廃プラスチック、ならびにそれらの任意の組み合わせから選択される１つまたは複数のフィードは、水素化処理に得される前に精製前処理に付され得る。このような精製前処理は、洗浄、脱ガム、漂白、蒸発、蒸留、分画、レンダリング、加熱処理、濾過、吸着、部分的水素化脱酸素、部分的水素化、加水分解、トランスエステール化、遠心分離、および／または沈殿のうちの１つまたは複数を含むことができる。これらの前処理方法は、Ｓ、Ｎ、Ｐ、金属、および／またはメタロイド（Ｓｉなど）、ピッチ、固形物、および／または不飽和結合を含む化合物を含む不純物を除去するために、簡便かつ効果的である。水素化処理フィード中にこれらの不純物が多量に存在すると、水素化処理触媒の失活を促進し得、および、不飽和結合を含む化合物の含有量が多くなると、水素化処理中の温度制御を複雑にし得る。

【００９０】

水素化処理フィードまたはその構成フィードは、任意の精製前処理の前に炭化水素希釈剤と組み合わせることができる。代替的または追加的に、水素化処理フィードは、水素化処理の前に希釈剤と組み合わされてもよく、または希釈剤は、水素化処理に直接供給されてもよい。炭化水素希釈剤は、例えば鉱物起源の希釈剤（化石希釈剤）、生物起源の希釈剤（再生可能なパラフィンなど）、または、好ましくは、任意の水素化処理の生成物流または流出物から分離されリサイクルされた炭化水素であり得る。水素化処理において増加された分解が起こった場合、水素化処理流出物のリサイクル部は、特にＣ４～Ｃ６炭化水素の増加された量を含み得る。本発明の方法は、プロセスフィード中のＣ４～Ｃ６炭化水素のこのような増加にもかかわらず、高純度プロパン組成物が良好な収率およびプロパン回収で製造され得るという点で有益である。

【００９１】

接触水素化処理において、硫化水素化処理触媒が適用され得る。触媒の硫化状態は、好ましくは、硫黄含有化合物を水素化処理フィードおよび／または炭化水素希釈剤に添加することにより、および／または、H_2ガスと共に、および／または別個に、水素化処理反応器に供給することにより維持される。典型的には、硫黄含有化合物は、H_2Sである。ある実施形態において、元素Ｓとして計算されて、水素化処理フィードの硫黄含有量は、１０～１００００ｗ－ｐｐｍ、好ましくは１０～１０００ｗ－ｐｐｍ、より好ましくは１０～５００ｗ－ｐｐｍ、さらにより好ましくは１０～３００ｗ－ｐｐｍ、さらにより好ま

しくは１０～２００ｗ－ｐｐｍ、および最も好ましくは２０～１００ｗ－ｐｐｍである。硫黄含有量をこの範囲内に調整することにより、脱炭酸反応の発生を制御または抑制され得き、また、フィード中のより低い硫黄含有量は、ＣＯＳの発生を制御または抑制するためにも有益である。すなわち、水素化処理において硫化触媒が採用される（高温を必要とすることなく）実施形態において、最小量の硫黄が十分な触媒活性を確保する一方で、例えば１００００ｗ－ｐｐｍまたは１０００ｗ－ｐｐｍの硫黄含有量を超えないようにすることで、ＣＯＳに転化する可能性のある（大量の）H_2Sの生成を抑制することができ、これにより、水素化処理後のH_2Sの量を低減するために必要な努力を少なくすることができる。元素Ｓとしてされる、水素化処理フィード中の硫黄の含有量は、ＥＮ　ＩＳＯ２０８４６にしたがって、測定され得る。工程（ｉ）でガス状ストリームを前処理する際に除去され得るH_2Sは、回収され、および、そこで使用される硫化金属触媒の活性を維持するための硫黄源として、水素化処理にリサイクルされ得る。

【００９２】

水素化処理条件は、水素化処理が、好ましくは航空燃料範囲内の炭素数を有する、飽和炭化水素（パラフィン）、特にｎ－パラフィンおよび／またはイソパラフィンを提供するように選択されることが好ましい。

【００９３】

例えば水素化脱酸素または水素化異性化などの水素化処理のための多くの条件は、当業者には周知である。水素化処理は、硫化金属触媒などの触媒の存在下で行うことができる。触媒は、例えばＭＯもしくはＷなどの１つまたは複数の第ＶＩ族金属、または、例えばＣｏもしくはＮｉなどの１または複数の第ＶＩＩＩ族非貴金属を含むことができる。触媒は、例えばアルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、アモルファスカーボン、モレキュラーシーブス、またはそれらの組み合わせなどの任意の好都合な担体上に担持され得る。通常、触媒の金属は、金属酸化物として担体上に含浸または堆積される。硫化金属触媒が望まれる場合、金属酸化物は通常、硫化物へと変換される。

【００９４】

水素化脱酸素のための典型的な触媒の例は、モリブデン含有触媒、ＮｉＭｏ、ＣｏＭｏ、および／または、ＮｉＷ触媒であり；アルミナまたはシリカ上に担持されているが、他の多くの水素化脱酸素触媒が当該技術分野において知られており、および、ＮｉＭｏおよび／またはＣｏＭｏ触媒と共に、またはＮｉＭｏおよび／またはＣｏＭｏ触媒と比較して記載されている。水素化脱酸素は、好ましくは、例えば硫化ＮｉＭｏまたは硫化ＣｏＭｏを含む触媒などの硫化水素化処理触媒の影響下、水素（H_2）ガスの存在下で実施される。水素化異性化のための典型的な触媒の例は、適用される場合、ＳＡＰＯ－１１もしくはＳＡＰＯ－４１もしくはＺＳＭ－２２もしくはＺＳＭ－２３もしくはフェリエライトおよびＰｔ、ＰｄもしくはＮｉおよびAl_2O_3もしくはSiO_2を含む触媒である。水素化異性化は、好ましくは、白金／ＳＡＰＯ－１１／Al_2O_3、白金／ＺＳＭ－２２／Al_2O_3、白金／ＺＳＭ－２３／Al_2O_3または白金／ＳＡＰＯ－１１／SiO_2の影響下で実施される。

【００９５】

水素化処理は、１０～２００ｂａｒ、好ましくは３０～１００ｂａｒの範囲から選択される水素圧力、２００℃～５００℃、好ましくは２５０℃～４００℃の範囲から選択される温度、および、０．１～１０h^{-1}（ｖ／ｖ）の供給速度（液体時空間速度）の条件下で行われ得る。

【００９６】

１～２００バール（または好ましくは１０～１００バール、より好ましくは３０～７０バール）の範囲から選択される圧力（H_2分圧）を提供するように水素化処理に水素（H_2）を供給することにより、脱炭酸反応および／または分解反応を低レベルに維持するように制御しつつ、効率的なＨＤＯ、ＨＤＮ（水素化脱窒素）、およびＨＤＳ（水素化脱硫）反応が確実とされ得る。

【００９７】

実施形態において、水素化処理が水素化脱酸素および水素化異性化を含む場合、水素化脱酸素は、１０～１００バール、好ましくは３０～７０バールの範囲から選択される水素圧力下、２００℃～４００℃、好ましくは２５０℃～３５０℃、より好ましくは２８０℃～３４０℃の範囲から選択される温度で、および、０．１h^{-1}～１０h^{-1}、好ましくは０．１h^{-1}～３．０h^{-1}、より好ましくは０．２～２．０h^{-1}である液時空間速度下で行われ得；ならびに、水素化異性化は、１０～１５０バール、好ましくは３０～１００バールの範囲から選択される水素圧下、２００℃～５００℃、好ましくは２８０℃～４００℃の範囲から選択される温度で、および、０．１h^{-1}～１０h^{-1}の液時空間速度下で行われ得る。

【００９８】

本方法は、高品質のプロパン組成物を連続的に得ながら、ガス状ストリームの分離および前処理を本質的に変更または調整する必要なく、任意的に回収されたガソリン、航空燃料および／またはディーゼル燃料成分の市場需要に応じて、水素化処理の過酷さ、例えば水素化異性化の過酷さを円滑に調整され得るため、柔軟性を提供する。

【００９９】

特には植物油、動物性脂肪および／または微生物油を含む水素化処理フィードを、触媒的水素化処理、特には例えば上述したような少なくとも水素化脱酸素を含む触媒的水素化処理に付した後、プロパンは様々な気相成分の１つとして水素化処理流出物中に存在する。水素化処理流出物は、次いで、例えばH_2、H_2S、ＣＯ、CO_2、H_2O、メタン、エタン、プロパンおよび／または少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含む少なくともガス状ストリームと、任意には、典型的にはＣ６～Ｃ３０の炭化水素を含む液体水素化処理流とを得るために、気液分離に付される。好都合なことに、ガス状ストリームは、例えばH_2に富むストリームを分離するために、前処理に付され、それによってガス状組成物が得られる。

【０１００】

好ましい実施形態において、気液分離は、０℃～５００℃、好ましくは１５℃～３００℃、より好ましくは１５℃～１５０℃、さらにより好ましくは１５℃～６５℃の範囲から選択される温度で、および、好ましくは、１～２００バール（ゲージ）、より好ましくは１０～１００バール（ゲージ）、または３０～７０バール（ゲージ）の範囲から選択される圧力で実施される。気液分離工程における圧力が高く、および／または、温度が低いほど、ガス状ストリーム中およびガス状組成物中の重質成分（例えばＣ４＋炭化水素）の量が少なくなる。

【０１０１】

気液分離は、水素化処理流出物が水素化処理反応器または反応ゾーンを出た後の別個の段階として、および／または、例えば水素化処理反応器または反応ゾーン内の一体的な段階として実施することができる。ＨＤＯのあいだに形成され、および、新鮮な水素化処理フィードからキャリーオーバーされる可能性のある水の大部分は、例えば気液分離工程のウォーターブーツを介して除去される可能性があるが、典型的にはガス状ストリーム中に痕跡量が混入する。

【０１０２】

水素化処理流出物を気液分離に付すことによって得られるガス状ストリームは、水素化処理反応生成物、例えば、ＨＤＯおよび／または脱炭酸反応からのH_2O、CO_2およびCO、水素化処理で消費されなかったH_2、触媒硫化のための添加剤または水素化処理フィード中の硫黄含有化合物から生成したH_2S、水素化処理フィード中の窒素含有化合物から生成したNH_3、水素化処理フィードと任意の希釈剤の分解により生成したメタン、エタン、プロパンおよびＣ４＋炭化水素、ならびに脂肪酸グリセリドを含む水素化処理フィードに存在するグリセリド部位のＨＤＯから生成したプロパンを含み得る。ガス状ストリーム中のプロパンの含有量は、例えば、脂肪酸グリセリドを主に含む水素化処理フィードを使用することによって、水素化処理フィード中の任意的な希釈剤の量を低減することによって、水素化処理条件の厳しさを増大させることによって、および／または、より高

い分解活性および／または選択性を有する触媒または助触媒を使用することによって、向上され得る。

【０１０３】

ガス状ストリームまたはガス状組成物は、少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素を含む。特定の状況において、例えば、水素化処理が、航空燃料成分を製造するために最適化された条件下での水素化脱酸素および水素化異性化を含む場合、または、水素化処理が、高いクラッキング傾向を有する触媒または共触媒を利用した水素化脱酸素を含む場合、ガス状ストリームまたはガス状組成物は、比較的多量のＣ４＋炭化水素を含む可能性がある。

【０１０４】

ガス状ストリームまたはガス状組成物中に取り込まれるＣ４＋炭化水素は、Ｃ４～Ｃ６炭化水素を含み得るが、これらに限定されず、例えば：ブタン、２－メチルプロパン、ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、２－メチルペンタン、３－メチルペンタン、２，３－ジメチルブタン、２，２－ジメチルブタンなどを含む。さらに、ガス状ストリームまたはガス状組成物は、７個以上の炭素原子を有する炭化水素、例えばＣ７－Ｃ１０炭化水素を含んでいてもよいが、その量は典型的には非常に少ない。

【０１０５】

ガス状ストリームは、好ましくは、ガス状ストリームの総計の物質量に基づいて、少なくとも１ｍｏｌ－％のプロパン、例えば少なくとも３ｍｏｌ－％のプロパン、および／または、２５ｍｏｌ－％以下、例えば２０ｍｏｌ－％以下、または１５ｍｏｌ－％以下のプロパンを含む。実施形態において、ガス状ストリームが、植物油、動物性脂肪および／または微生物油を含み、および、水素化処理フィードの総計の重量に対して、２ｗｔ－％～６０ｗｔ－％のグリセロール当量含有量を有する水素化処理フィードに由来する場合、ガス状ストリームのプロパン含有量は、しばしば、２５ｍｏｌ－％以下である。「水素化処理フィードの総計の重量に対するグリセロール当量含有量（glycerol-equivalent content relative to the total weight of the hydrotreatment feed）」という用語は、水素化処理フィード中のグリセロールおよび／またはグリセロールベースの部位の含有量を意味し、および、すべてのグリセロール（またはグリセロールベースの）の部位（すなわち、遊離のグリセロール中、および／または、モノグリセリド、ジグリセリドまたはトリグリセリド中のグリセロール部位、および／または、例えば部分的に脱酸素化されたグリセロール、例えば１－プロパノール、２－プロパノール、１，２－プロパンジオールまたは１，３－プロパンジオールおよび／またはこれらのエステルなどのグリセロールベースの部位）が、脱プロトン化されたグリセロール（Ｍ＝８９．０７ｇ／ｍｏｌ）として存在するものとして計算される。換言すると、グリセロール当量含有量は、以下のように算出され得る：グリセロール当量含量＝（グリセロールベースの部位のモル量［ｍｏｌ］）×８９．０７ｇ／ｍｏｌ／（水素化処理フィードの総計の質量［ｇ］）。

【０１０６】

気液分離から得られる液体水素化処理流は、少なくともＣ６～Ｃ３０炭化水素、典型的には主にＣ６～Ｃ３０パラフィンを含み得る。好ましくは、Ｃ６～Ｃ３０炭化水素を含む液体水素化処理流は、少なくとも水素化異性化を含むさらなる触媒的水素化処理に付される。これらの実施形態において、優れた低温特性を有する液体燃料成分が得られ得る。さらなる水素化処理からのさらなる水素化処理流出物から分離されたさらなるガス状ストリームは、任意には、前処理に付される前または後に、主な（第１の）水素化処理からのガス状ストリームと組み合わされ得る。

【０１０７】

図１は、例示的な実施形態による工程（ii）の蒸留の概略図である。図１では、前述の、例えば乾燥されたH_2S、CO_2、およびH_2枯渇ガス状ストリーム（図２の４３２）などのガス状組成物１１０が、熱的に連通された蒸留システム１００に供給される。ガス状組成物１１０は、プロパンより軽質な化合物を分離するように構成された、凝縮器２１１を備えるがリボイラーを備えない第１の蒸留塔２１０（凝縮器塔）に供給される。ガス状

組成物の入口の下方では、凝縮器塔２１０は、凝縮器塔の塔底部と呼ばれ、前記供給入口の上方では、凝縮器塔２１０は、凝縮器塔の塔頂部と称される。凝縮器塔底部は、液体供給１２０として凝縮器塔２１０から第１のポンプ３１０で、リボイラー２１２を備えるが凝縮器を備えない第２の蒸留塔２２０の塔底部（リボイラー塔）に圧送され、および、プロパンより重質な化合物を分離するように構成される。製品出口（プロパン組成物出口）の下方では、リボイラー塔２２０はリボイラー塔底部と称され、製品出口の上方では、リボイラー塔２２０はリボイラー塔頂部と称される。リボイラー塔２２０の塔底部から、好ましくはリボイラー塔２２０と凝縮器塔２１０との間の圧力差を駆動力として、蒸気ボイルアップ１３０が凝縮器塔２１０の塔底部に導かれる。リボイラー塔オーバーヘッドは、リボイラー塔２２０から凝縮器２１０の塔頂部へ、好ましくはリボイラー塔２２０と凝縮器塔２１０との間の圧力差を駆動力として、蒸気フィード１５０として導かれる。凝縮器塔の塔頂部から、蒸気フィード１５０の入口の下方に、液体還流１４０が、第２のポンプ３２０でリボイラー塔２２０の塔頂部に圧送される。例えばH_2、ＣＯ、CO_2、CH_4およびエタンなどを含む軽質化合物のストリームは、凝縮器塔オーバーヘッド蒸気１６０として排出され、および、Ｃ４＋炭化水素を含む重質化合物のストリームは、リボイラー塔底物１７０として、熱的に連通された蒸留システム１００から排出される。プロパン組成物１８０は、リボイラー塔２２０の製品トレイからサイドドローとして回収される。

【０１０８】

図２は、本開示の方法の例示的な実施形態の概略図である。図２において、いくつかの任意の工程または処理は破線で示されている。図２において、工程（ｉ）に関連して前述されるように、植物油、動物性脂肪および／または微生物油の水素化処理フィード４１０が提供され、この水素化処理フィード４１０は、任意には、精製前処理５１０に供給される。任意的に精製された水素化処理フィード４１０は、水素化処理５２０に付される。水素化処理流出物４２０は、ガス状ストリーム４３０と液体水素化処理流４４０を得るために、気液分離５３０に供給される。液体水素化処理ストリーム４４０の少なくとも一部は、上述されたような、任意的なさらなる水素化処理５４０に供された後、分画５５０から少なくとも航空燃料成分６５０、任意的にはディーゼル燃料成分６６０および／またはガソリン燃料成分（図２には示されていない）を回収するために、分画５５０に付される。さらなる水素化処理工程からの流出物、すなわち液体水素化処理流４４０の水素化処理からの流出物は、さらなるガス状ストリームおよびさらなる液体水素化処理流を得るために、気液分離（図２には示されていない）に供給され得る。分画５５０に供されなかった、さらなる液体水素化処理ストリーム（図２には示されていない）の一部、および／または、分画５５０からの炭化水素のさらなる画分６７０は、任意的に、希釈剤として水素化処理５２０にリサイクルされ得る。任意には、液体水素化処理ストリーム４４０の一部は、さらなる水素化処理５４０または分画５５０に付されることなく、水素化処理５２０にリサイクルされてもよい。ガス状ストリーム４３０は、ガス状ストリーム４３０から少なくともH_2SおよびCO_2を除去するために、精製５６０を含む前処理に供給され、したがって、H_2SおよびCO_2が枯渇したガス状ストリーム４３１が得られる。H_2SおよびCO_2枯渇ガス状ストリーム４３１は、乾燥されたH_2S、CO_2およびH_2枯渇ガス状ストリーム４３２と、$H_2$４３３富化ストリームを得るために、前処理の一部としてH_2分離および乾燥５７０に供給される。$H_2$４３３富化ストリーム（またはその一部）は、任意には、水素化処理５２０および／またはさらなる水素化処理５４０にリサイクルされる。乾燥されたH_2S、CO_2およびH_2枯渇ガス状ストリーム４３２は、ガス状組成物として、プロパン組成物１８０を回収するために、凝縮器塔２１０およびリボイラー塔２２０を備える熱的に連通された蒸留システム中での分留へと供給され、この熱的に連通された蒸留システムにおいて、凝縮器塔２１０は、液体流４５０（液体フィード１２０および液体還流１４０）をリボイラー塔２２０に供給するように構成され、および、リボイラー塔２２０は、蒸気流４６０（蒸気ボイルアップ１３０およびリボイラー塔オーバーヘッド（蒸気フィード）１５０）を凝縮器塔２１０に提供するように構成される。凝縮器塔２１０のオーバーヘッド蒸気１６０、すなわち例えばH_2、ＣＯ、CO_2、CH_4およびエタンなど

を含む軽質化合物のストリーム、および、リボイラー塔２２０の塔底物１７０、すなわちＣ４＋炭化水素を含む重質化合物のストリームは、熱的に連通された蒸留システムから排出される。

【実施例】

【０１０９】

以下の実施例は、クレームされた発明をより良く説明するために提供されるものであり、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるものではない。特定の材料が言及されている限りにおいて、それは単に説明のためのものであり、本発明を限定することを意図するものではない。

【０１１０】

種々量の重質のテイル、すなわち少なくともＣ４の炭素数を有する炭化水素（Ｃ４＋炭化水素）を含むガス組成物からの再生可能な高純度プロパン組成物の分離が研究された。

【０１１１】

植物油および動物性脂肪、および炭化水素希釈剤を含む水素化処理フィードが、ガス状ストリームおよび液体の水素化処理流を得るために、水素化脱酸素に付され、次いで水素化処理流出物が、気液分離および水相除去に付された。ガス状ストリームは、H_2、メタン、エタン、プロパン、H_2O、H_2S、CO_2、ＣＯ、NH_3、およびＣ４＋炭化水素を含んでおり、ならびに、表１に示される主な成分を有するガス状組成物を提供するために、国際公開第２０２１／１１０５２４号に開示されるそれぞれのプロセス工程を使用して、スイートニングおよびアンモニア除去、H_2回収および乾燥操作に付すことによって精製された。提供されたガス状組成物の生物起源炭素含有量は、ＥＮ　１６６４０（２０１７）にしたがって測定されて、ガス状組成物中の炭素の総計の重量（ＴＣ）に基づいて約１００ｗｔ－％であった。

【０１１２】

【表１】

表1. 蒸留へのガス状組成物の供給速度および
その主な成分。C3はプロパンを示す。

蒸留への供給	kg/h	9517
H_2	wt-%	5.6
N_2	wt-%	<1
CO	wt-%	5.8
CO_2	wt-%	<1
CH_4	wt-%	2.9
C2	wt-%	2.0
C3	wt-%	73.2
C4	wt-%	4.5
C5	wt-%	2.9
C6+	wt-%	2.2

【０１１３】

表１のガス状組成について、蒸留への供給速度として９５１ｋｇ／ｈを用いて、ＡＳＰＥＮ－ＰＬＵＳでシミュレーションが行われた。この供給速度では、表１のガス状組成物中のＣ４＋炭化水素の重質のテイル速度は約９１０ｋｇ／ｈであった。生成プロパン組成物中の最大許容Ｃ４＋炭化水素含量が０．３ｗｔ－％とされ、プロパン含量は約９６ｗｔ－％が目標とされた。このような高いプロパン含有量および低いＣ４＋炭化水素含有量を有するプロパン組成物は、例えば触媒アップグレードに使用するために望まれる。

【０１１４】

シミュレーションでは、蒸留フィードとして上記のガス状組成物が、２つのカラム：２

０未満の理論段数を有する、リボイラーではない１つの凝縮器を備えた１つの凝縮器塔、ならびに、－７０℃から１２０℃から選択される約１５０℃の温度勾配と３２００ｋＰａ～３６００ｋＰａから選択される約５０ｋＰａの圧力勾配とを用いて操作される凝縮器塔（第１の蒸留カラム）および凝縮器の組み合わせ；ならびに、２０を超える理論段数を有する、凝縮器ではない１つのリボイラーを備える１つのリボイラー塔（第２の蒸留塔）、ならびに、０℃～１８０℃から選択される約９０℃の温度勾配と３３００～３７００ｋＰａから選択される２０ｋＰａ未満の圧力勾配とを用いて操作されるリボイラー塔およびリボイラーの組み合わせ、を有する図１に示される蒸留システムに相当する、加熱一体化されたまたは熱的に連通された蒸留システム中で蒸留に付された。

【０１１５】

リボイラー塔とリボイラーの組み合わせにおける最も低い圧力は、凝縮器塔と凝縮器の組み合わせにおける最も高い圧力よりも約５０ｋＰａ高く設定され、ならびに、リボイラー仕事率は、～７０２ｋＷの初期値に設定された。塔間の蒸気流はリボイラー塔から凝縮器塔への一方向のストリームとし、および、塔間の液体流は凝縮器塔からリボイラー塔への一方向のストリームとした。

【０１１６】

重質のテイル（Ｃ４＋）の量を徐々に増加させることによってさらなるシミュレーションが実施され、これは、例えば水素化処理条件、触媒および／またはフィード組成が、フィードの分解を促進し、それにより水素化処理流出物から分離されたガス状ストリーム中の重質のテイルの量を増加させる状況を説明している。回収された再生可能プロパン組成物の化学組成および収率、ならびにプロパン回収率を表２に示す。

【０１１７】

【表２】

表2. 初期のリボイラーの仕事率を有するシステムによる蒸留から回収されたプロパン組成および対応するプロパン組成物収率。C3はプロパンを示す。

		熱的に連結された蒸留						
		CO_2	C3	C4+	C5+	プロパン組成物収率	C3回収	重質分のテイルの添加なしの収率（%）*
重質分のテイルの添加速度（kg／h）	フィード中の重質分のテイルの量（wt－%）	wt-ppm	wt-%	wt-%	wt-%	kg/h	wt-%	%
0	9.6	444	96.20	3.00	0.07	6935	95.7	
9	9.7	445	96.20	3.00	0.07	6933	95.7	100%
46	10.0	449	96.20	3.00	0.07	6923	95.5	100%
91	10.5	455	96.20	3.00	0.07	6911	95.4	100%
137	11.0	461	96.18	3.00	0.07	6896	95.2	99%
182	11.5	467	96.17	3.00	0.06	6880	94.9	99%
273	12.4	481	96.15	3.00	0.06	6837	94.3	99%
364	13.4	495	96.13	3.00	0.05	6773	93.4	98%
455	14.3	511	96.11	3.00	0.04	6673	92.0	96%
546	15.3	528	96.08	3.00	0.04	6512	89.8	94%
637	16.3	550	96.04	3.00	0.03	6264	86.3	90%
728	17.2	579	95.98	3.00	0.03	5881	81.0	85%
819	18.2	628	95.87	3.00	0.03	5194	71.4	75%
828	18.3	636	95.85	3.00	0.03	5086	69.9	73%
837	18.4	645	95.83	3.00	0.03	4965	68.3	72%
846	18.5	655	95.81	3.00	0.03	4825	66.3	70%
856	18.6	667	95.78	3.00	0.03	4660	64.0	67%
865	18.7	682	95.74	3.00	0.03	4459	61.2	64%
874	18.7	703	95.69	3.00	0.03	4200	57.7	61%
883	18.8	734	95.61	3.00	0.03	3828	52.5	55%

*[添加の重質分のテイルのxkg／h時の収率]／[添加の重質分のテイルの0kg／h時の収率]

【０１１８】

表２に見られるように、熱的に連通された蒸留システムは、蒸留フィード中の重質のテイルの量に関係なく、再生可能プロパン組成物の総計の重量に基づいて、９５ｗｔ－％以上／９６ｗｔ－％前後の高純度、高プロパン含有量を有する再生可能なプロパン組成物を得るために操作され得る。また、得られたプロパン組成物中に残存するＣ４＋炭化水素の量は、目標値内で低く抑えることができた。特に、少なくともＣ５の炭素数を有する炭化水素（Ｃ５＋炭化水素）の量を低く抑えることができた。プロパン組成物の収率も優れており、追加の重質のテイルが約７００ｋｇ／ｈ（フィード中のＣ４＋炭化水素含量が約１７．０ｗｔ－％に相当する）までの追加である場合、６．０ｔ／ｈ（追加重質のテイルがない場合に回収可能な収率の約９０％以上に相当する）を超えていた。追加重質のテイルの量が約８５０ｋｇ／ｈ以上（１８．５ｗｔ－％より多いフィード中のＣ４＋炭化水素含有量に相当する）の場合、プロパン組成物の収率は、追加の重質のテイルなしで回収可能

な収率の７０％未満に低下した。フィードが８８３ｋｇ／ｈ（１８．８ｗｔ－％より大きいフィード中のＣ４＋炭化水素含有量に相当する）より多くの追加ヘビーテールを含む場合、リボイラー仕事量を増加させる必要があり、プロセスのエネルギー効率が悪くなる。これを実証するため、リボイラー仕事量を２８．２％高めた一連のシミュレーションが追加で実施された（結果を表３に示す）。

【０１１９】

【表３】

表3．28．2%高いリボイラーの仕事率を有する熱的に連結された蒸留によって蒸留から回収されたプロパン組成および対応するプロパン組成物収率。C3はプロパンを示す。

		熱的に連結された蒸留						
		CO_2	C3	C4+	C5+	プロパン組成物収率	C3回収	重質分のテイルの添加なしの収率（%）*
重質分のテイルの添加速度（kg／h）	フィード中の重質分のテイルの量（wt－%）	wt-ppm	wt-%	wt-%	wt-%	kg/h	wt-%	%
819	18.2	463	96.18	3.00	0.13	6332	87.4	91%
828	18.3	464	96.18	3.00	0.13	6327	87.3	91%
837	18.4	464	96.18	3.00	0.13	6322	87.2	91%
846	18.5	465	96.18	3.00	0.12	6317	87.2	91%
856	18.6	466	96.18	3.00	0.12	6312	87.1	91%
865	18.7	466	96.18	3.00	0.12	6307	87.0	91%
874	18.7	467	96.17	3.00	0.12	6302	87.0	91%
883	18.8	468	96.17	3.00	0.12	6297	86.9	91%
892	18.9	468	96.17	3.00	0.12	6293	86.8	91%
901	19.0	469	96.17	3.00	0.12	6288	86.8	91%
910	19.1	470	96.17	3.00	0.12	6283	86.7	91%
1001	20.1	477	96.16	3.00	0.11	6237	86.0	90%
1092	21.0	484	96.14	3.00	0.10	6192	85.4	89%
1183	22.0	491	96.13	3.00	0.09	6145	84.7	89%
1274	22.9	500	96.11	3.00	0.08	6093	84.0	88%
1365	23.9	509	96.10	3.00	0.07	6030	83.1	87%

*[添加の重質分のテイルのxkg／h時の収率]／[添加の重質分のテイルの0kg／h時の収率]

【０１２０】

表３から、より高いエネルギー消費（リボイラー仕事量）で、ガス状組成物中のＣ４＋炭化水素含有量が約２５ｗ％と高い場合でも、ガス状組成物中の追加の重質のテイルの量に関係なく、プロパン組成物中の目標とする高いプロパン含有量および低いＣ４＋炭化水素含有量が達成されたことがわかる。しかし、最も高いプロパン組成物の収率は、重質のテイルを追加しない場合に回収可能な収率の最大で９１％であった。したがって、ガス状組成物（蒸留フィード）中の重質のテイル含有量（最大１６．０ｗｔ－％）には最適値があり、これを超えると、リボイラー仕事量の増加にかかわらず、プロパン組成物収率が低

下する。

【０１２１】

比較シミュレーション試験として、上記表２に記載された重質のテイル含有量が最も低い再生可能エネルギー蒸留フィードの４つを、凝縮器およびリボイラーの両方を備えた１つの低温蒸留塔を有する国際公開第２０１７／０４５７９１号または国際公開第２０２１１／１０５２４号に開示される高圧蒸留システムにそれぞれ供給した。各蒸留フィードの比較蒸留から回収された再生可能プロパン組成物およびその収率を表４に示す。

【０１２２】

【表４】

表4. 比較例の蒸留から回収された比較例のプロパン組成および対応するプロパン収率。
C3はプロパンを示す。

		比較例の蒸留						
		CO_2	C3	C4+	C5+	プロパン組成物収率	C3回収	重質分のテイルの添加なしの発明例の収率（%）*
重質分のテイルの添加速度（kg／h）	フィード中の重質分のテイルの量（wt－%）	wt-ppm	wt-%	wt-%	wt-%	kg/h	wt-%	%
0	9.6	26	96.94	3.00	0.20	6838	95.1	99%
9	9.7	26	96.94	3.00	0.20	6835	95.1	99%
46	10.0	26	96.94	3.00	0.20	6825	94.9	98%
91	10.5	26	96.94	3.00	0.20	6812	94.7	98%

*［添加の重質分のテイルのxkg／h時の収率］／［添加の重質分のテイルの0kg／h時の収率（表2）］

【０１２３】

表４から、プロパン組成物中の目標とするＣ４＋炭化水素含有量に到達することは可能であるが、それに到達するとプロパン含有量も増加し、プロパン組成物の目標とする用途に必要でない場合には、品質過剰を導き、かつ、プロパン組成物の収率が低下することがわかる。比較蒸留で回収可能なプロパン組成物の収率は、追加的な重質のテイルを添加しないフィードから熱的に連通された蒸留システムを用いて回収可能な収率に比べて、わずかに低く、および、フィード中の追加的な重質のテイルの増加に伴う収率の減少は、熱的に連通された蒸留システムによって回収可能な収率における減少に比べて大きい。また、比較蒸留を用いた場合のプロパン回収率は、熱的に連通された蒸留システムを用いた場合よりも低い。さらに、比較蒸留で到達されたＣ５＋炭化水素含量は、表２および表３と比較してより高いレベルにあり、これは、特定の用途には適さない表４で報告されているプロパン組成物を与え得る。

【０１２４】

プロパン組成物の収率が改善されたことに加え、比較蒸留に比べて、凝縮器およびリボイラー仕事量の大幅な節約が、熱的に連通された蒸留を用いて達成された。表４および表２で報告された蒸留の凝縮器およびリボイラーの仕事量をそれぞれ表５に示す。

【０１２５】

【表５】

表5. 熱的に連結された蒸留システムおよび比較例の蒸留システムの凝縮器およびリボイラー

	比較例の蒸留		熱的に連結された蒸留			
重質分のテイル	QC	QR	QC	QR	貯留 QC	貯留 QR
kg/h	kW	kW	kW	kW	kW	kW
0	4469	4682	939	702	3530	3743
9	4708	4495	938	702	3770	3557
46	4811	4602	933	702	3878	3669
91	4942	4737	927	702	4015	3810

QC＝凝縮器の仕事率;QR＝リボイラーの仕事率

【０１２６】

表５に見られるように、凝縮器仕事量における節約は、およそ３５００ｋＷ～約４０００ｋＷの範囲であり、リボイラー仕事量の節約は、およそ３７００ｋＷ～約３８００ｋＷの範囲である。凝縮器およびリボイラー仕事量の節約量は、蒸留フィード中の重質のテイルの量が増えるにつれて増加する。

【０１２７】

凝縮器塔とリボイラー塔とを含む熱的に連通された蒸留システムによる蒸留は、このように、１つの低温蒸留カラムを用いた比較蒸留によって高品質の再生可能プロパン組成物を得る場合に比べて、改善されたプロパン組成物収率、およびリボイラーおよび凝縮器における仕事量の大幅な節約を伴う、高品質で、規格通りの再生可能プロパン組成物を提供する。

【０１２８】

様々な実施形態が提示されている。本明細書において、含む（comprise）、含む（include）、および含む（contain）という語は、それぞれ、排他性を意図しないオープンエンドな表現として使用されていることを理解されたい。

【０１２９】

前述の説明は、ある実施形態および実施形態の非限定的な例によって、本発明を実施するために本発明者らによって現在考えられる最良の態様の完全かつ有益な説明を提供した。しかしながら、本発明は、前述に示した実施形態の詳細に限定されるものではなく、本発明の特徴から逸脱することなく、同等の手段を用いた他の実施形態、または異なる実施形態の組み合わせで実施できることは、当業者にとって明らかである。

【０１３０】

さらに、前述の開示された例示的な実施形態の特徴のいくつかは、他の特徴の対応する使用なしに有利に使用され得る。このように、前述の説明は、本発明の原理を単に例示するものであり、それを限定するものではないと考えられるべきである。したがって、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲によってのみ制限される。

【図面】

【図１】

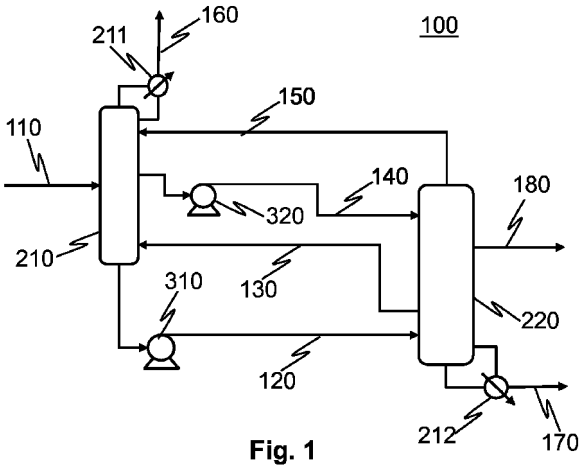


Fig. 1

【図２】

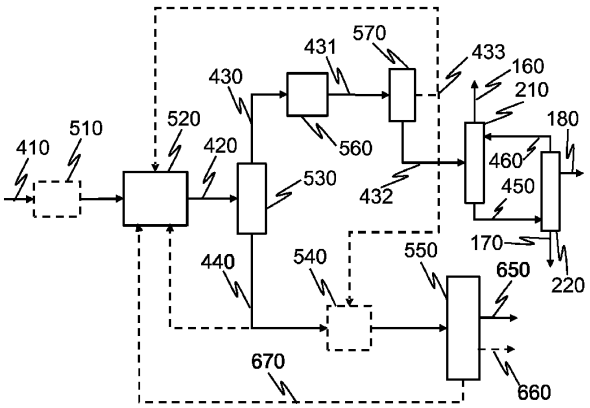


Fig. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FI2022/050806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G3/00 C10G7/00 C10G45/58
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 372 009 A (KAUFMAN ERIC A [US] ET AL) 13 December 1994 (1994-12-13)	1-20
A	column 1, line 44 - line 47; claim 1; figure 1 column 7 - column 8 column 2, line 40 - line 55 column 3, line 7 - line 17	21
	----- -/--	

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 February 2023	09/02/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Deurinck, Patricia

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FI2022/050806

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ABID FARRUKH ET AL: "Optimal Operation and Control of Four-Product Dividing-Wall (Kaibel) Distillation Column", ARABIAN JOURNAL FOR SCIENCE AND ENGINEERING, SPRINGER BERLIN HEIDELBERG, BERLIN/HEIDELBERG, vol. 43, no. 11, 23 April 2018 (2018-04-23), pages 6067-6085, XP036608892, ISSN: 2193-567X, DOI: 10.1007/S13369-018-3259-2 [retrieved on 2018-04-23]	1-20
A	paragraph [03.2]; figure 10 paragraph [0003]	21
X	KHAN MOHD SHARIQ ET AL: "Energy saving opportunities in integrated NGL/LNG schemes exploiting: Thermal-coupling common-utilities and process knowledge", CHEMICAL ENGINEERING AND PROCESSING: PROCESS INTENSIFICATION, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 82, 7 June 2014 (2014-06-07), pages 54-64, XP029011314, ISSN: 0255-2701, DOI: 10.1016/J.CEP.2014.06.001	1-20
A	paragraph [0004]; figure 2; table 1	21
X	HOSANNA UWITONZE ET AL: "Design process of LNG heavy hydrocarbons fractionation: Low LNG temperature recovery", CHEMICAL ENGINEERING AND PROCESSING: PROCESS INTENSIFICATION, vol. 85, 1 November 2014 (2014-11-01), pages 187-195, XP055471152, CH ISSN: 0255-2701, DOI: 10.1016/j.cep.2014.09.002	1-20
A	paragraph [04.2]; figure 5 paragraph [0006]	21
X	WO 2021/110524 A1 (NESTE OYJ [FI]) 10 June 2021 (2021-06-10) cited in the application	21
A	claims 1,4; figure 1	1-20

-/--

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FI2022/050806

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DEJANOVIC I ET AL: "Dividing wall column—A breakthrough towards sustainable distilling", CHEMICAL ENGINEERING AND PROCESSING: PROCESS INTENSIFICATION, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 49, no. 6, 1 June 2010 (2010-06-01), pages 559-580, XP027138843, ISSN: 0255-2701 [retrieved on 2010-04-12] paragraph [0001]; figures 7,12 -----	1-21

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FI2022/050806

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5372009 A	13-12-1994	AU 675893 B2	20-02-1997
		CA 2174514 A1	18-05-1995
		CN 1134748 A	30-10-1996
		EP 0728284 A1	28-08-1996
		JP H09505337 A	27-05-1997
		KR 960706057 A	08-11-1996
		TW 260619 B	21-10-1995
		US 5372009 A	13-12-1994
		WO 9513511 A1	18-05-1995
WO 2021110524 A1	10-06-2021	BR 112022006058 A2	09-08-2022
		CA 3155563 A1	10-06-2021
		CN 114729268 A	08-07-2022
		EP 4069803 A1	12-10-2022
		FI 20196063 A1	31-12-2020
		KR 20220072865 A	02-06-2022
		US 2023020748 A1	19-01-2023
		WO 2021110524 A1	10-06-2021

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

（特許庁注：以下のものは登録商標）

１．ＡＳＰＥＮ

キネン／アイペーアール

Ｆターム（参考） 4H006 AA02 AB44 AC11 AC29 AD11 BC51 BC52 BD40 BD53 BD82

4H129 AA01 BA03 BA04 BA08 BB05 NA20 NA22 NA23