(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0170924
(43) 공개일자 2024년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 69/12 (2006.01) *C10G 45/36* (2006.01)
C10G 45/40 (2006.01) *C10G 50/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 69/126 (2013.01)
C10G 45/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7034775
(22) 출원일자(국제) 2023년04월04일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/058741
(87) 국제공개번호 WO 2023/194337
국제공개일자 2023년10월12일
(30) 우선권주장
FR2203112 2022년04월05일 프랑스(FR)

(71) 출원인
악상스
프랑스 92500 뤼에이-말메종 불바르 플랭클린 루즈벨트, 89
(72) 발명자
조르쥬 피에르-앙뚜안
프랑스 92500 뤼에이유-말메종 불르바르 프랭클린 루즈벨트 89 악상스
(74) 대리인
특허법인코리아나

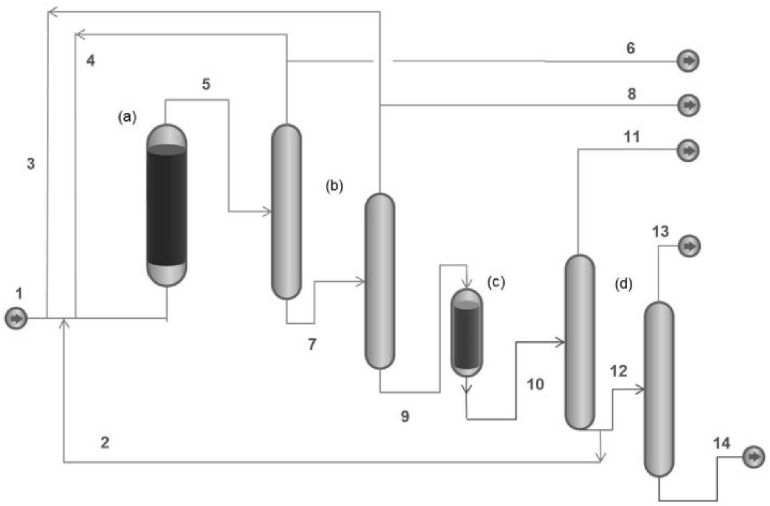
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **올레핀 공급원료의 올리고머화에 의한 미들 증류물들의 생성을 위한 개선된 프로세스**

(57) 요 약

본 발명은 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물을 제조하기 위한 프로세스에 관한 것으로서, 상기 프로세스는, a) 이량체들, 삼량체들 및 올리고머들을 포함하는 반응 유출물을 생성하기 위해, 올레핀 공급원료, 제1 리사이클 및 제2 리사이클이 공급되고, 하나 이상의 올리고머화 촉매의 존재 하에 작동되는 올리고머화 단계; b) 상기 반응 유출물을: - 전환되지 않은 올레핀 공급원료의 적어도 일부를 포함하는 경질 분획물; - 이량체들 및 삼량체들의 적어도 일부를 포함하는 중간 분획물; 및 - 상기 올리고머들을 포함하는 중질 분획물로 분획하는 단계; c) 단계 a)로 상기 경질 분획물의 적어도 일부를 포함하는 제1 리사이클; 및 상기 중간 분획물의 적어도 일부를 포함하는 제2 리사이클을 제조하는 것; 및 상기 제1 리사이클 및 상기 제2 리사이클을 전달하는 것을 포함하는 리사이클 단계; d) 상기 중질 분획물의 적어도 일부를 수소화시키는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C10G 45/40 (2013.01)
C10G 50/00 (2022.08)
C10G 2300/1092 (2013.01)
C10G 2400/06 (2013.01)
C10G 2400/08 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

3개와 6개 사이의 탄소 원자들을 함유하는 모노올레핀들을 포함하는 올레핀 공급원료로부터 미들(middle) 증류물들을 제조하기 위한 프로세스로서, 상기 프로세스는,

a) 이량체들, 삼량체들 및 올리고머들을 포함하는 반응 유출물을 생성하기 위해, 적어도 상기 올레핀 공급원료, 제1 리사이클 및 제2 리사이클이 공급되고, 20℃와 500℃ 사이의 온도, 1.0MPa과 10MPa 사이의 압력 및 $0.1h^{-1}$과 $0.5h^{-1}$ 사이의 HSV에서 적어도 하나의 올리고머화 촉매의 존재 하에 작동되는 올리고머화 단계;

b) 단계 a)의 마지막에서 얻어진 상기 반응 유출물을 적어도:

- 단계 a)에서 전환되지 않은 상기 올레핀 공급원료의 적어도 일부를 포함하는 경질 분획물;

- 단계 a)에서 생성된 상기 이량체들 및 상기 삼량체들 중 적어도 일부를 포함하는 중간 분획물; 및

- 상기 올리고머들을 포함하는 중질 분획물로 분획하는 단계;

c) 상기 경질 분획물의 적어도 일부를 포함하는 제1 리사이클을 제조하는 것; 상기 중간 분획물의 적어도 일부를 포함하는 제2 리사이클을 제조하는 것; 및 상기 올리고머화 단계 a)로 상기 제1 리사이클 및 상기 제2 리사이클을 전달하는 것을 포함하는 리사이클 단계;

d) 미들 증류물들을 포함하는 수소화된 중질 분획물을 제공하기 위해, 수소의 존재 하에 단계 b)에서 분리된 상기 중질 분획물의 적어도 일부를 수소화하는 단계를 포함하는, 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물들을 제조하기 위한 프로세스.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 올레핀 공급원료가 3개 및/또는 4개의 탄소 원자들을 함유하는 모노올레핀들을 포함하는, 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물들을 제조하기 위한 프로세스.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 올레핀 공급원료는 적어도 부분적으로 바이오기반(biobase)인, 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물들을 제조하기 위한 프로세스.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 리사이클은 상기 올레핀 공급원료들에 대해, 0.3과 1.5 사이, 바람직하게는 0.5와 1.2 사이의 중량 비로 단계 a)에 공급하는, 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물들을 제조하기 위한 프로세스.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 리사이클은 상기 올레핀 공급원료에 대해, 0.5와 10.0 사이, 바람직하게는 1.0과 5.0 사이, 및 바람직하게는 1.0과 4.0 사이의 중량 비로 단계 a)에 공급하는, 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물들을 제조하기 위한 프로세스.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 a)에서 상기 올리고머화 촉매는 실리카-함침된 인산계 촉매들, 이온-교환 수지들, 실리카-알루미나 및 순수한 제올라이트들 또는 알루미나 상에서 지지된 제올라이트들로부터 선택되는, 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물들을 제조하기 위한 프로세스.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올리고머화 단계 a)는 실리카-알루미나계 촉매의 존재 하에 수행되고, 20℃와 300℃ 사이, 바람직하게 25℃와 220℃ 사이, 바람직하게는 30℃와 200℃ 사이의 온도에서 수행되는, 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물들을 제조하기 위한 프로세스.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올리고머화 단계 a)는 1.5MPa과 6.5MPa 사이, 바람직하게는 2.0MPa과 4.0MPa 사이의 압력에서 수행되는, 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물들을 제조하기 위한 프로세스.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올리고머화 단계 a)는 $0.2h^{-1}$와 $0.3\ h^{-1}$ 사이의 HSV에서 작동되는, 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물들을 제조하기 위한 프로세스.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 미들 증류물 커트, 특히 등유 커트 및/또는 가스 오일 커트를 분리하기 위해, 단계 d)로부터 얻어진 상기 수소화된 중질 분획물을 분리하는 단계 e)를 추가로 포함하는, 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물들을 제조하기 위한 프로세스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 올레핀 공급원료, 특히 바이오기반 올레핀 공급원료의 불균질 올리고머화에 의해, 시행 중인 규격, 특히 등유에 대해 표준 ASTM D1655 또는 ASTM D7566에 규정된 것 및 가스 오일에 대해 표준 ASTM D975 또는 유럽 표준 15940에 규정된 것을 충족시키는 미들 증류물, 특히 등유 및/또는 가스 오일의 제조를 위한 프로세스에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 항공 회사는 특히 2021년부터 상업용 항공 분야에서 탄소 중립 성장에 전념했으며, 미국 항공 회사는 2005년 레벨에 비해 2050년에 CO_2 방출물을 50% 만큼 감소시키는 목표를 세웠다. 그러나, 항공기와 엔진 효율의 개선은 탄소 중립을 달성하기에 충분하지 않은 것으로 입증되고 있다. 따라서 지속가능한 항공 연료(또는 SAF)는 이러한 목표를 달성하는 데 중요한 것으로 여겨진다.

[0003] 따라서 바람직하게 바이오기반 공급원료로부터 합성 등유를 제조하기 위한 프로세스을 개발할 필요가 있는 것으로 여겨진다.

[0004] 특허 FR 2926812은 따라서 연료를 제조하기 위한, 예를 들어 2 내지 8개의 탄소 원자(C2-C8)를 함유하는 경질 올레핀 공급원료로부터, 그리고 특히 높은 비율의 프로필렌 및/또는 부텐 및/또는 펜텐을 함유하는 경질 올레핀 공급원료로부터 가솔린 및/또는 등유를 제조하기 위한, 그리고 감소된 마크로포어 함량을 갖는 실리카-알루미나

에 기초하고,바람직하게는 오로지 이것만으로 이루어진 올리고머화 촉매를 사용하기 위한 올레핀 올리고머화 프로세스를 개시한다.

[0005] 특허 EP 1 396 532는, 그 일부에 대해, 액체 탄화수소 공급원료를 업그레이드하기 위한 프로세스를 설명하고, 이는 a) 상기 탄화수소 공급원료로부터, 적어도 2 중량%가 펜텐인, 본질적으로 5개의 탄소 원자(C5)를 함유하는 화합물을 포함하는 분획물(01)을 분리하는 단계; b) 상기 분획물(01)을, 종의 이량체화 및 알킬화 반응을 촉진하는 산 촉매의 존재 하에, 적어도 2 중량%가 올레핀인, 6 내지 10개의 탄소 원자 수를 갖는 탄화수소(C6-C10)를 포함하는 탄화수소 커트(02)와 접촉시키는 단계; c) 얻어진 유출물을, 100℃ 미만의 탑 증류점을 갖고 대부분의 반응하지 않은 시약을 포함하는 가솔린 커트(α) 및 100℃ 내지 300℃의 증류 범위를 갖는 등유 커트(β)을 포함하는, 적어도 2개의 커트로 분리하는 단계를 포함한다.

[0006] 특허 EP 1 602 637은 4 내지 15개의 탄소 원자(C4-C15)를 포함하는 탄화수소의 초기 공급원료를, 공급원료와 비교하여 개선된 옥탄가를 갖는 가솔린 분획물 및 높은 세탄가를 갖는 가스 오일 분획물로 변환시킴으로써, 가솔린 및 가스 오일 연료의 각각의 생성을 간단하고 경제적으로 조절하기 위한 프로세스를 설명한다.

[0007] 특허 EP 1 739 069는 그 사이에 분리 단계를 갖는 2개의 올리고머화 단계를 포함하는, 2-12개의 탄소 원자(C2-C12)를 함유하는 올레핀 공급원료로부터 가스 오일 커트를 제조하기 위한 프로세스를 설명한다. 중간 분리 단계는 C4-C5 올레핀 탄화수소의 경질 커트, 180℃ 내지 240℃의 T95를 갖는 중간 커트 및 240℃ 초과의 T95를 갖는 중질 커트를 생성한다. 그후, 중간 커트를 적어도 60/40 내지 80/20의 질량 비(중간 커트/경질 커트)로 경질 커트의 분획물과 혼합하고, 그후 제2 올리고머화를 거치게 한다.

[0008] 특허 EP 2 385 092는 에탄올, 보다 구체적으로 바이오에탄올로부터 미들 증류물 탄화수소 염기를 생성하기 위한 프로세스를 설명한다.

[0009] 특허 EP 2 707 462는 주로 10 내지 20개의 탄소 원자(C10-C20)를 함유하는 미들 증류물 커트로의 4 내지 6개의 탄소 원자(C4-C6)를 포함하는 올레핀의 올리고머화 프로세스를 개시한다. 특허 EP 2 707 462의 프로세스에서, 출발 올레핀 공급원료는 공급원료에서 총 올레핀에 대해 최소 분지형 올레핀(또는 이소-올레핀), 바람직하게는 적어도 10 중량%, 바람직하게는 20 중량%의 이소-올레핀을 포함해야 한다.

[0010] 특허 FR 2 959 750은 바이오매스로부터 유래된 에탄올 공급원료로부터, 미들 증류물 탄화수소 염기, 바람직하게는 등유 탄화수소 염기를 생성하기 위한 프로세스를 설명하고 있으며, 상기 프로세스는 미들 증류물 유출물을 얻도록 에탄올을 주로 에틸렌 유출물로 탈수시키는 단계, 2개의 연속적인 올리고머화 단계를 포함한다.

[0011] 특허 FR 3 053 355는 130 내지 350℃의 온도, 0.1 내지 10MPa의 압력 및 0.1 내지 $5h^{-1}$의 HSV(시간당 공간 속도)에서 수행되고, 10 또는 12개의 산소 원자의 포어 애퍼츄어를 갖는 제올라이트 촉매 및 실리카-알루미나 촉매를 포함하는 촉매 시스템을 사용하여, 분자당 2 내지 10개의 탄소 원자(C2-C10)를 함유하는 경질 올레핀 공급원료의 올리고머화를 위한 프로세스를 설명한다. EP 3 053 355의 방법은 동등한 부피의 촉매에 대해, 사용된 촉매 시스템의 촉매 중 단지 하나를 사용하여, 올리고머화 프로세스에 비해, 미들 증류물의 수율 및 특히 가스 오일의 수율을 개선시킨다.

[0012] 특허 US 6 372 949는 ZSM 22, ZSM 23, ZSM 35, ZSM 48, ZSM 57 및 페리어라이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1차원 10 MR 제올라이트를 포함하는 복합 촉매를 사용하여 단일 탈수-올리고머화 단계에서 산소계 화합물을 가솔린 및 증류물(C4-C12 커트)로 전환시키는 것을 설명하고, 다차원 제올라이트는 ZSM-5와 같은 중간 포어 크기를 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 그러나, 종래 기술의 프로세스 중 어느 것도 올레핀 공급원료의 매우 만족스러운 또는 심지어 높은 전환율을 동시에 유지하면서, 시행 중인 규격, 특히 표준 ASTM D7566 및/또는 유럽 표준 15940의 규격을 충족시키는, 미들 증류물, 특히 등유 및/또는 가스 오일의 개선된 수율로 그리고 매우 특이적인 방식으로, 특히 바이오기반 공급원료로부터 얻어진, 미들 증류물, 특히 등유 및/또는 가스 오일, C3 내지 C6, 바람직하게는 C3 내지 C4의 경질 올레핀을 제조하기 위한 수단을 개시하지 않는다.

과제의 해결 수단

[0014] 따라서, 본 발명은 3 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 모노올레핀을 포함하는 올레핀 공급원료로부터 올레핀 공급원료로부터 미들 증류물을 제조하기 위한 프로세스에 관한 것으로, 상기 프로세스는

[0015] a) 이량체들, 삼량체들 및 올리고머들을 포함하는 반응 유출물을 생성하기 위해, 적어도 상기 올레핀 공급원료, 제1 리사이클 및 제2 리사이클이 공급되고, 20℃와 500℃ 사이의 온도, 1.0MPa과 10MPa 사이의 압력 및 0.1h^{-1}과 0.5 h^{-1} 사이의 HSV에서 적어도 하나의 올리고머화 촉매의 존재 하에 작동되는 올리고머화 단계;

[0016] b) 단계 a)의 마지막에서 얻어진 상기 반응 유출물을 적어도:

[0017] - 단계 a)에서 전환되지 않은 상기 올레핀 공급원료의 적어도 일부를 포함하는 경질 분획물;

[0018] - 단계 a)에서 생성된 상기 이량체들 및 상기 삼량체들 중 적어도 일부를 포함하는 중간 분획물; 및

[0019] - 상기 올리고머들을 포함하는 중질 분획물로 분획하는 단계;

[0020] c) 경질 분획물의 적어도 일부를 포함하는 제1 리사이클을 제조하는 단계; 중간 분획물의 적어도 일부를 포함하는 제2 리사이클을 제조하는 단계; 및 상기 제1 리사이클 및 상기 제2 리사이클을 올리고머화 단계 a)로 전달하는 단계를 포함하는 리사이클 단계;

[0021] d) 미들 증류물들을 포함하는 수소화된 중질 분획물을 제공하기 위해, 수소의 존재 하에 단계 b)에서 분리된 상기 중질 분획물의 적어도 일부를 수소화하는 단계를 포함한다.

[0022] 본 발명에 따른 프로세스의 가치는, 본 발명이 시행 중인 규격 및 특히 보다 구체적으로 각각 표준 ASTM D7566 또는 유럽 표준 15940의 규격을 충족시키는, 미들 증류물 커트, 및 보다 구체적으로 등유 커트 또는 가스 오일 커트를 선택적으로 제조하기 위해, 특히 3 내지 6, 바람직하게는 3 내지 4의 탄소 원자를 함유하고 보다 구체적으로 적어도 부분적으로 바이오기반인 올레핀을 포함하는 경질 올레핀 공급원료의 효율적인 전환을 위한 프로세스를 제안하는 것이다.

[0023] 본 발명에 따른 프로세스는 또한 종래 기술의 올리고머화 프로세스과 비교하여, 미들 증류물에 대한, 또는 심지어 보다 구체적으로 등유 또는 가스 오일에 대한 선택성을 크게 개선하고, 따라서 미들 증류물, 보다 구체적으로 등유 또는 가스 오일의 수율을 최대화하면서, 동시에 출발 올레핀 공급원료의 만족스러운 또는 심지어 높은, 전체 전환율을 유지하는 것을 가능하게 한다.

[0024] 본 발명에 따른 프로세스의 또 다른 이점은, 임의의 타입의 공급원료 및 특히, 전형적으로 높은 비율의 올레핀을 포함하고 따라서 고도로 반응성인 바이오기반 올레핀 공급원료가 탄화수소 생성물로, 및 특히 높은 수율의 미들 증류물, 보다 구체적으로 등유 또는 가스 오일로 전환될 수 있다는 사실에 있다.

[0025] 본 발명에 따르면, 표현 "...와 ...사이" 및 "...내지 ..." 는 동등하며, 상기 간격의 제한 값이 기재된 값의 범위에 포함된다는 것을 의미한다. 만약 그러한 경우가 아니라면 그리고 제한 값이 설명된 범위 내에 포함되지 않는다면, 그러한 정보는 본 발명에 의해 도입될 것이다.

[0026] 본 발명의 목적을 위해, 압력 범위 및 온도 범위와 같은 주어진 단계에 대한 파라미터의 다양한 범위가 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 의미 내에서, 바람직한 압력 값들의 범위는 보다 바람직한 온도 값들의 범위와 조합될 수 있다.

[0027] 본문에서 계속하여, 본 발명의 특정 실시예들이 설명될 수 있다. 이들은 기술적으로 실현가능할 때 조합의 제한 없이, 별개로 구현되거나 함께 조합될 수 있다.

[0028] 용어 "상류" 및 "하류"는 프로세스에서 고려되는 스트림(들)의 일반적인 유동의 함수로서 이해되어야 한다.

[0029] 용어 "바이오기반"은 자격을 갖춘 물질/생성물/화합물이 유기 물질/생성물/화합물인 것을 의미하고, 그 탄소는 태양 에너지(광합성)에 의해 최근에 (휴먼 스케일로) 고정된 대기 중에 존재하는 CO_2로부터 기원한다. 지구적으로, 이러한 CO_2는 식물(예를 들어, 농작물 또는 산림 물질)에 의해 포획되거나 고정된다. 해양에서. CO_2는 박테리아 또는 식물성 플랑크톤에 의한 광합성에 의해 포획되거나 고정된다. 예를 들어, 바이오기반 물질은 0 초과의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비를 갖는다. 반대로, 화석 기원의 물질은 약 0의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비를 갖는다. 용어 "재생 가능한" 또는 "재생가능한 것으로부터 획득된"이 또한 사용될 수 있다. 물질/생성물/화합물이 바이오기반 물질인지 또는 재생가능 물질로부터 얻어지는 지를 결정하기 위해, 그 현대적 탄소 함량(또는 현대 탄소 퍼센트, pMC)을 표준 ASTM D 6866-21 ("동위원소 및 방사성 탄소 비 질량 분석법에 의한 분석

을 통해 천연-범위 물질의 바이오기반 함량을 결정함")에 따라 측정한다. 이러한 표준의 방법은 실제로 샘플 내의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비를 측정하고 이를 표준 바이오기반 기준 물질의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비와 비교하여 샘플의 바이오기반 함량 백분율을 제공하며, 기준 물질은 1950년에 대기 방사성 탄소의 분획물과 대략 동등한 방사성 탄소 함량을 제공한다. 따라서, 표준 바이오기반 기준 물질의 pMC는 100%와 동일하다. 바이오기반 물질의 pMC는 엄격하게 0%보다 크며, 예를 들어 1% 이상이다. 화석 기원의 물질의 pMC는 약 0%이다. 따라서, 현재 바이오기반 물질은 또한 가능하게는 100% 초과의 pMC를 가질 수 있다.

[0030] 본 명세서에서, 용어 "T95" 또는 "T95 온도"는 상호교환 가능하며, 논의되는 제품의 95 중량%가 증발한 온도를 나타낸다. 그것은 표준화된 방법 ASTM D2887에 따라 결정된다. 이와 병행하여, "T5" 또는 "T5 온도"는 동일한 표준화된 방법 ASTM D2887에 따라 결정된, 논의되는 제품의 5 중량%가 증발된 온도이다.

[0031] 본 명세서에서, 용어 "Cx"는 x개의 탄소 원자를 포함하는 화합물을 의미한다. 예를 들어, C3 화합물은 3개의 탄소 원자를 함유한다. 용어 "Cx+"는 적어도 x개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 나타낸다. 예를 들어, C9+ 화합물은 적어도 9개의 탄소 원자(즉, 9개 이상의 탄소 원자)를 함유하는 화합물이다. 용어 "Cx-"는 최대 x개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 나타낸다.

[0032] 본 명세서 전체에 걸쳐, 화학적 원소들의 그룹은 새로운 IUPAC 분류에 따라 설명된다. 예를 들어, 9족 또는 10족은 IUPAC 분류에 따른 각각 컬럼 9 및 10의 금속 또는 CAS 분류 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC editor press, 수석 에디터 D.R. Lide, 81판, 2000-2001)에 따른 그룹 VIIIB의 마지막 2개의 컬럼에 대응한다. 유사하게, 6족은 IUPAC 분류에 따른 컬럼 6의 금속 또는 CAS 분류에 따른 컬럼 VIB의 금속에 대응한다.

[0033] 본 발명에서 용어, "올레핀" 및 "모노올레핀"은 서로 구별되지 않고 사용되고, 이중 본드를 포함하는 탄화수소를 칭한다. 바람직하게는, 프로세스의 올레핀 공급원료의 올레핀은 3 내지 6개의 탄소 원자(C3-C6), 바람직하게는 3 및/또는 4개의 탄소 원자(C3 및/또는 C4)를 포함한다. 올리고머화 후에 얻어진 올레핀은 바람직하게는 6 내지 30개의 탄소 원자(C6-C30), 바람직하게는 9 내지 25개의 탄소 원자(C9-C25), 특히 9 내지 16개의 탄소 원자(C9-C16) 또는 10 내지 25개의 탄소 원자(C10-C25)를 포함한다.

[0034] 본 발명에 따르면, 용어 "올리고머화"는 화합물이 얻어질 때까지, 다른 올레핀 상으로의 하나의 올레핀의 임의의 부가 반응을 나타내며, 특히 탄화수소 화합물, 보다 구체적으로 모노-올레핀 탄화수소 화합물은 전형적으로 6 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 9 내지 25개의 탄소 원자(C9-C25), 특히 9 내지 16개의 탄소 원자(C9-C16) 또는 10 내지 25개의 탄소 원자(C10-C25)를 함유한다. 따라서, 얻어진 생성물은 올레핀 공급원료의 올레핀의 이량체 또는 삼량체, 즉 각각 올레핀 공급원료의 2개 또는 3개의 올레핀 분자의 축합으로부터 기인된 올레핀 화합물, 또는 올레핀 공급원료의 몇몇 올레핀 분자의 축합으로부터 기인된 올레핀 화합물에 대응하는 올리고머이다("몇몇"은 여기서 3 초과 그러나 10 미만, 바람직하게는 5 이하, 바람직하게는 4 이하를 의미한다). 전형적으로, 올리고머는 탄소 원자의 수가 대체로 30 이하, 가장 바람직하게는 9 내지 25, 특히 9 내지 16 또는 10 내지 25인 C4 올레핀으로부터 얻어진다. 올리고머화는 제한된 수의 분자의 첨가에 의한 폴리머화와 구별된다. 본 발명의 맥락에서 첨가되는 분자의 수는 2 내지 10, 바람직하게는 3 내지 6, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 6이다. 그러나, 올리고머는 10 초과의 다수의 분자로 올리고머화된 미량의 올레핀을 포함할 수 있다. 일반적으로, 이러한 미량은 형성된 올리고머에 대해 5 중량% 미만을 나타낸다.

[0035] 용어 "불균일 촉매"는 본 개시내용에서, 반응, 특히 적어도 2개의 상이 공존하는 올리고머화 반응을 규정하며, 촉매는 고체 형태이다. 특히, 본 발명에 따른 프로세스의 올리고머화 단계는 불균질 촉매작용에 의한, 즉 고체 형태의 촉매의 존재 하에서의 올레핀 공급원료의 올리고머화를 포함하며, 공급원료 및 유리하게는 얻어진 생성물은 바람직하게는 액체 상이다.

[0036] 보다 구체적으로, 본 발명은 바람직하게는, C3 내지 C6 올레핀 공급원료, 바람직하게는 C3 내지 C4 및 특히 C3 또는 C4 공급원료 또는 이들의 혼합물로부터 미들 증류물, 바람직하게는 등유 커트 및/또는 가스 오일 커트를 제조하기 위한 프로세스에 관한 것이고: 상기 프로세스는,

[0037] a') 선택적으로, 바람직하게는 적어도 하나의 흡착 섹션, 물 세척 섹션, 수소화처리 섹션 및/또는 선택적 수소화 섹션을 사용하여, 올레핀 공급원료를 사전처리하는 단계;

[0038] a") 선택적으로, 상기 올레핀 공급원료에 존재하는 C5 및 C6 화합물을 적어도 부분적으로 분리하기 위해 상기 올레핀 공급원료를 분리하는 단계;

[0039] a) 이량체들, 삼량체들 및 올리고머들을 포함하는 반응 유출물을 생성하기 위해, 적어도 올레핀 공급원료, 바람직하게 사전처리된 및/또는 분리된, 제1 리사이클 및 제2 리사이클이 공급되고, 바람직하게 20℃와 500℃ 사이의 온도, 바람직하게 1.0MPa과 10MPa 사이의 압력 및 바람직하게 $0.1h^{-1}$과 $0.5\ h^{-1}$ 사이의 HSV에서 적어도 하나의 바람직하게 고체 올리고머화 촉매의 존재 하에, 바람직하게 액체 상에서, 작동되는 올리고머화 단계;

[0040] b) 단계 a)의 마지막에서 얻어진 상기 반응 유출물을 적어도:

[0041] - 단계 a)에서 전환되지 않은 상기 올레핀 공급원료의 적어도 일부를 포함하는 경질 분획물;

[0042] - 유리하게 단계 a)에서 생성된 상기 이량체들 및 상기 삼량체들 중 적어도 일부를 포함하는 중간 분획물; 및

[0043] - 단계 a)로부터 얻어진 반응 유출물에 존재하는 올리고머를 포함하는 중질 분획물;

[0044] c) 분획화 단계 b)로부터 얻어진 경질 분획물의 적어도 일부를 포함하는, 바람직하게는 이것으로 이루어지는, 제1 리사이클의 제조; 상기 분획화 단계 b)로부터 얻어진 중간 분획물의 적어도 일부를 포함하는, 바람직하게는 이것으로 이루어지는, 제2 리사이클의 제조; 및 올리고머화 단계 a)로의 제1 리사이클 및 제2 리사이클의 전달을 포함하는, 리사이클 단계;

[0045] d) 유리하게는 적어도 하나의 미들 증류물 커트(middle distillate cut)를 포함하는 수소화된 중질 분획물을 제공하도록, 수소의 존재 하에 단계 b)에서 분리된 중질 분획물의 적어도 일부를 수소화하는 단계;

[0046] e) 적어도 하나의 미들 증류물 커트, 특히 등유 커트 및/또는 가스 오일 커트를 얻도록, 선택적으로, 수소화된 중질 분획물을 분리하는 단계를 포함하거나 상기 단계로 이루어진다.

[0047] **올레핀 공급원료**

[0048] 본 발명에 따른 프로세스에 의해 처리된 공급원료는, 즉 탄화수소 화합물, 특히 3 내지 6개의 탄소 원자(즉, C3, C4, C5 및 C6), 바람직하게는 3 내지 4개의 탄소 원자(즉, C3 및 C4), 바람직하게는 3 또는 4개의 탄소 원자(즉, C3 또는 C4)를 함유하는 올레핀, 바람직하게는 모노-올레핀을 포함하는, 유리하게는 "경질 올레핀 공급원료"이다.

[0049] 바람직하게는, C3 내지 C6 올레핀 공급원료는 C3-C6 올레핀 공급원료의 총 중량에 대한, 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해, 적어도 20 중량%, 바람직하게는 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 90 중량%의 올레핀, 바람직하게는 적어도 95 중량%의 올레핀, 특히 적어도 98 중량%의 올레핀 또는 적어도 99 중량%의 올레핀을 포함하며, 올레핀은 3, 4, 5 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 및/또는 4개의 탄소 원자를 함유하고, 상기 올레핀은 바람직하게는 모노-올레핀이다.

[0050] 올레핀 공급원료는 파라핀, 특히 고려 중인 공급원료의 초기 및 최종 증류점의 제한에서 상이한 커트의 파라핀, 보다 구체적으로 C3 내지 C6 파라핀, 즉 바람직하게는 3 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는, 바람직하게는 지방족인, 완전히 수소화된 탄화수소 화합물을 임의로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 올레핀 공급원료는 선택적으로 C3 내지 C6 올레핀 공급원료, 바람직하게는 C3 및/또는 C4의 총 중량에 대한 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해, 최대 80 중량%, 바람직하게는 최대 50 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 10 중량%, 바람직하게 최대 5 중량%, 특히 최대 2 중량% 또는 심지어 최대 1 중량%의 파라핀을 포함할 수 있다. 매우 바람직하게는, 올레핀 공급원료는 파라핀을 함유하지 않으며, 즉 그것은 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해, 0.5 중량% 미만의 파라핀, 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 파라핀을 포함한다. 낮은 파라핀 함량을 함유하는, 특히 파라핀을 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하, 바람직하게는 2 중량% 이하의 함량으로 함유하는 올레핀 공급원료, 또는 심지어 파라핀을 함유하지 않는 올레핀 공급원료를 프로세싱하는 것은, 낮은 압력, 특히 일반적으로 10 중량% 초과의 파라핀 함량, 및 종종 40 중량% 내지 80 중량%의 파라핀을 포함하는 통상적인 (또는 화석) 공급원료에 대해 통상적으로 사용되는 것보다 낮은 압력에서 올리고머화 단계를 수행할 수 있게 한다.

[0051] 특히, 바람직한 올레핀 공급원료는 주로 프로필렌 및/또는 부텐 및/또는 펜텐, 바람직하게는 프로필렌 및/또는 부텐(이소부텐 및/또는 n-부텐)을 함유한다. 용어 "주로"는 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해, 적어도 80 중량%, 바람직하게 적어도 90 중량%를 의미하는 것으로 이해된다.

[0052] 본 발명에 따른 프로세스에 특히 적합한 올레핀 공급원료는 본질적으로 C3 및 C4, 바람직하게는 C3 또는 C4의 올레핀 공급원료, 즉 올레핀 공급원료에 함유된 올레핀의 총 중량에 대해, 적어도 90 중량%, 바람직하게 적어도 95 중량%, 바람직하게는 적어도 98 중량%의 C3 및/또는 C4 올레핀이다. 따라서, 올레핀 공급원료는 유리하게는 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해, 적어도 85 중량%의 프로필렌 및/또는 부텐(특히 이소부텐 및/또는 n-

부텐), 바람직하게는 적어도 90 중량%, 바람직하게 적어도 95 중량%, 바람직하게는 적어도 98 중량%의 프로필렌 및/또는 부텐을 포함한다. 올레핀 공급원료는 특히 "폴리머 등급" 프로필렌 공급원료, 본질적으로 프로필렌(즉, 적어도 90 중량%의 프로필렌) 및 소량의 부텐(즉, 10 중량% 미만의 부텐)을 포함하는 공급원료, 본질적으로 이소부텐(즉, 적어도 90 중량%의 이소부텐)으로 이루어진 공급원료, 본질적으로 n-부텐(부트-1-엔 및 부트-2-엔) (즉, 적어도 90 중량%의 부트-1-엔 및 부트-2-엔)으로 이루어진 공급원료, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0053] 올레핀 공급원료가 C3 및/또는 C4 올레핀 공급원료인 본 발명의 바람직한 실시예에서, 상기 올레핀 공급원료는 또한 C5 및/또는 C6 화합물을 함유할 수 있다. 이러한 경우, C5 및/또는 C6 화합물의 함량은 바람직하게는 올레핀 공급원료에서 5 중량% 이하, 올레핀 공급원료 중량에 대해, 바람직하게는 2 중량% 이하, 또는 심지어 바람직하게는 1 중량% 이하이다. 이러한 경우, 올레핀 공급원료에서 C5 및/또는 C6 올레핀의 함량은 바람직하게는 0.8 중량% 미만, 바람직하게는 0.6 중량% 미만이다. 선택적으로, 이러한 바람직한 실시예의 올레핀 공급원료는 또한 파라핀, 특히 프로판 및/또는 부탄을 포함할 수 있다. 바람직하게는, C3 및/또는 C4 올레핀 공급원료는 프로판 및/또는 부탄을 함유하지 않고(즉, 그것은 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해, 0.5 중량% 미만의 파라핀, 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 파라핀을 포함함), 따라서 올리고머화 단계가 파라핀을 포함하는 공급원료의 올리고머화에 비해 더 낮은 압력에서 수행될 수 있게 한다. 바람직하게는, 올레핀 공급원료는 C5 및/또는 C6 파라핀을 함유하지 않으며, 즉 그것은 단계 a)에 현저하게 도입된 불활성 화합물의 양을 제한하기 위해, 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 C5 및/또는 C6 파라핀을 포함한다.

[0054] 바람직한 올레핀 공급원료는 적어도 98 중량%의 1-부텐 및 2-부텐 n-부텐, 바람직하게는 2 중량% 미만의 n-부탄, 및 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 n-부탄을 포함하는 올레핀 C4 커트이며, 백분율은 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해 주어진다.

[0055] 또 다른 바람직한 올레핀 공급원료는 올레핀계 C4 커트이며, 이는 특히 적어도 90 중량%의 이소부텐, 또는 심지어 적어도 92 중량%의 이소부텐, 및 특히 최대 97 중량%의 이소부텐, 및 선택적으로 부탄 및/또는 이소부탄 및/또는 n-부텐, 특히 3 중량% 내지 10 중량%의 부탄 및/또는 이소부탄 및/또는 n-부텐을 포함하며, 백분율은 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해 주어진다.

[0056] 올레핀 공급원료는 또한 예를 들어 적어도 90 중량%의 프로필렌 및 최대 10 중량%의 부텐을 포함하는 올레핀 C3-C4 커트(즉, 프로필렌 및 부텐을 포함함)일 수 있으며, 상기 공급원료는 바람직하게는 파라핀을 함유하지 않으며(즉, 0.5 중량% 미만의 파라핀, 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 파라핀을 포함함), 백분율은 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해 주어진다.

[0057] 또 다른 바람직한 올레핀 공급원료는 바람직하게는 적어도 90 중량%의 프로필렌, 바람직하게는 적어도 98 중량%의 프로필렌을 포함하는 올레핀 C3 커트이다. 이는 프로판, 바람직하게 최대 2 중량%의 프로판을 포함할 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 올레핀 공급원료는 바이오기반 업그레이드가능한 생성물을 생성하기 위해, 적어도 부분적으로, 매우 유리하게는 전체적으로 바이오기반이다. C3 내지 C6 올레핀 공급원료, 바람직하게는 C3 및/또는 C4 올레핀 공급원료는 특히 Fischer-Tropsch 유닛, 메탄올로부터 올레핀을 생성하기 위한 유닛 및/또는 알콜, 예를 들어 이소부탄올의 탈수를 위한 유닛으로부터 유도될 수 있으며, 특히 바이오매스로부터 유도될 수 있고, 예를 들어 당의 발효로부터 유도될 수 있다.

[0059] 올레핀 공급원료는 또한 통상적인 유닛으로부터 유래할 수 있다. 이러한 경우, 그것은 바람직하게는 90/10 내지 10/90, 바람직하게는 80/20 내지 20/80의 통상적인 올레핀 공급원료 및 바이오기반 올레핀 공급원료 사이의 중량 비로, 바이오기반 기원의 공급원료를 갖는 혼합물로서 사용된다. 바람직하게는, 통상적인 올레핀 공급원료는 스팀 크래킹 유닛, FCC 촉매 크래킹 유닛, 선택적 디올레핀 수소화 유닛(SHU로 공지됨), 또는 파라핀 탈수소화 유닛으로부터 순수하게 또는 혼합물로서, 및/또는 경질 올레핀의 생성을 초래하는 임의의 다른 유닛으로부터 유래한다.

[0060] 본 발명에 따른 프로세스에서 처리된 올레핀 공급원료는 유리하게는 올리고머화 단계 a)로 보내지기 전에 사전처리 단계를 거칠 수 있다. 이러한 사전처리 단계는 올리고머화 촉매의 독성화를 야기할 수 있는 임의의 화합물, 특히 염기성 질소 화합물, 물, 황 유도체 및 염기성 질소 유도체를 제거하는 것을 가능하게 한다.

[0061] 바람직하게는, 올레핀 공급원료는 황 또는 황 화합물을 함유하지 않으며, 즉 그것은 올레핀 공급원료의 중량에 대해 20 중량ppm 이하, 바람직하게는 12 중량ppm 이하, 바람직하게는 10 중량ppm 이하의 황 함량을 포함함으로

써, 단계 a)의 올리고머화 촉매의 독성화를 피하거나 적어도 제한할 수 있다. 올레핀 공급원료가 황을 함유하는 경우(즉, 20 중량 ppm 초과), 프로세스는 유리하게는, 바람직하게는 흡착 섹션 및/또는 물 세척 섹션 및/또는 전용 수소처리 섹션을 포함하는, 올리고머화 단계 a)의 상류에 위치된, 올레핀 공급원료의 사전처리 단계를 포함하여, 단계 a)의 올리고머화 촉매를 보호하는 것을 가능하게 한다.

[0062] 바람직하게는, 본 발명에 따른 프로세스의 공급원료는 질소 또는 질소 화합물을 함유하지 않고, 즉, 그것은 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해 0.1 중량ppm 이하의 질소 원소의 함량을 포함하여, 따라서 단계 a)의 올리고머화 촉매의 독성화를 회피하거나 적어도 제한한다. 올레핀 공급원료가 질소를 함유하는 경우, 방법은 유리하게는, 바람직하게는 흡착 및/또는 물 세척 및/또는 수소처리 섹션을 포함하는, 올리고머화 단계 a)의 상류에 위치된 올레핀 공급원료의 사전처리 단계를 포함하여, 단계 a)의 올리고머화 촉매를 보호하는 것을 가능하게 한다.

[0063] 바람직하게는, 본 발명에 따른 프로세스에 의해 처리된 올레핀 공급원료는 부타디엔, 특히 1,3-부타디엔을 함유하지 않고, 즉 그것은 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해, 0.1 중량% 이하, 바람직하게는 500 중량 ppm 이하의 부타디엔, 특히 1,3-부타디엔의 함량을 포함하여, 올리고머화 촉매를 보호한다. 올레핀 공급원료가 부타디엔, 특히 1,3-부타디엔을 함유하는 경우, 방법은 유리하게는, 바람직하게는 선택적 수소화 섹션을 포함하는, 올리고머화 단계 a)의 상류에 위치된, 올레핀 공급원료의 사전처리 단계를 포함한다.

[0064] 본 발명의 특정 실시예에 따르면, 프로세스는 상기 올레핀 공급원료에 존재하는 C5 및 C6 화합물을 적어도 부분적으로 분리하기 위해, 유리하게는 올리고머화 단계 a)의 상류에 위치된, 선택적인 올레핀 공급원료 분리 단계를 포함할 수 있다. 따라서, 이러한 선택적인 분리 단계는 공급원료에 가능하게 존재하는 C5 및 C6 화합물을 포함하는 분획물 및 C3 및 C4 화합물을 포함하는 하나 이상의 분획물을 생성하는 것을 가능하게 한다. 당업자는 분리를 조절하여 분획물을 다소 푸시하고 C3 및 C4 화합물을 포함하는 분획물을 (특히, C3, 보다 구체적으로 프로필렌이 풍부한) C3 분획물 및 (특히, C4, 보다 구체적으로 이소부텐 및/또는 n-부텐이 풍부한) C4 분획물로 분리할 수 있다. 따라서, 이러한 선택적인 분리 단계는 공급원료를 특히 C3 및/또는 C4 올레핀 화합물로 농축하는 것을 가능하게 한다. 그후, C3 및 C4 화합물을 포함하는 분획물, C3 분획물 또는 C4 분획물은 그후 유리하게, 올리고머화 단계 a)로, 바람직하게는 직접 보내진다. C5 및 C6 화합물을 포함하는 분획물은, 그 일부에 대해, 예를 들어 가솔린 풀 내에 통합됨으로써 퍼지 및 업그레이드될 수 있다. 본 발명의 가장 특정한 실시예에 따르면, 프로세스는 적어도 C3 분획물 및 C4 분획물을 분리하기 위해, 올리고머화 단계 a)의 상류에 위치되는, 선택적인 올레핀 공급원료 분리 단계를 포함할 수 있고, 2개의 분획물, 즉 C3 분획물 및 C4 분획물은 각각 단계 a), b) 및 c) 및 선택적으로 d)를 병렬로 거치고, 중질 분획물은 단계 c)의 마지막에 또는 선택적으로 수소화 단계 d)의 마지막에 재혼합될 수 있다.

[0065] **올리고머화 단계 a)**

[0066] 본 발명에 따른 프로세스는 이량체, 삼량체 및 올리고머를 포함하는 반응 유출물을 생성하기 위해, 보다 구체적으로 적어도 하나의 올리고머화 촉매의 존재 하에 수행되는, 불균일 올리고머화 반응(또는 불균일 촉매 반응에 의해 지칭됨)을 포함하는 올리고머화 단계를 포함한다. 구체적으로, 이러한 올리고머화 단계 a)는 주로 6 이상, 바람직하게는 8 이상, 바람직하게는 9 이상의 탄소 원자 수를 갖는 모노올레핀을 함유하는 탄화수소 혼합물을 얻는 것을 가능하게 하며, 용어 “주로"는 여기서 얻어진 탄화수소 혼합물의 중량에 대해, 적어도 90 중량%의 C6+ 탄화수소, 바람직하게는 C8+, 바람직하게는 C9+를 의미한다. 얻어진 탄화수소 혼합물은 또한 반응하지 않은 C3 내지 C6 공급원료 올레핀을 포함할 수 있다.

[0067] 본 발명에 따르면, 올리고머화 단계 a)에는 선택적으로 사전처리되고/되거나 선택적으로 분리된, 적어도 올레핀 공급원료가 공급된다. 바람직하게는, 올리고머화 단계 a)에는 또한 단계 b)로부터의 경질 분획물의 적어도 일부를 포함하는, 바람직하게는 그것으로 이루어진 제1 리사이클이 공급되고; 상기 제1 리사이클은 유리하게 단계 c)에서 생성되고 그후 단계 a)로 전달된다. 바람직하게는, 올리고머화 단계 a)에는 또한 단계 b)로부터 얻어진 중간 분획물의 적어도 일부를 포함하는, 바람직하게는 그것으로 이루어지는 제2 리사이클이 공급되고; 상기 제1 리사이클은 유리하게 단계 c)에서 생성되고 그후 단계 a)로 전달된다.

[0068] 유리하게는, 올리고머화 단계 a)는 바람직하게는 고체인, 올리고머화 촉매의 존재 하에, 바람직하게는 액체 상에서 수행된다(즉, 올레핀 공급원료 및 형성된 생성물은 사용된 온도 및 압력 조건 하에 액체 형태이다). 바람직하게는, 올리고머화 단계 a)는 20 내지 500℃의 온도, 1.0 내지 10MPa의 압력, 및 바람직하게는 0.1 내지 0.5 h^{-1}, 바람직하게는 0.2 내지 0.3 h^{-1}의 HSV로 수행된다. 본 발명에 따른 HSV(또는 시간당 공간 속도)는 특히 15℃ 및 1 atm에서 새로운 올레핀 공급원료의 부피 유량과 특히 작동시(사용 시로도 지칭됨) 올리고머화

촉매의 부피 사이의 비에 의해 규정된다. 올리고머화 단계 a)가 수행되는 온도는 20 내지 500℃이고, 유리하게는 단계 a)의 입구, 바람직하게는 단계 a)에서 사용된 반응기의 입구에서의 온도에 대응한다. 온도, 압력 및 시간당 공간 속도의 작동 조건은 미들 증류물의 수율, 특히 등유 또는 가스 오일의 수율을 최대화하기 위해, 특히 올레핀 공급원료의 조성 및 사용된 올리고머화 촉매의 성질의 함수로서 당업자에 의해 조정될 수 있다.

[0069] 유리하게는, 단계 a)는 적어도 하나의 올리고머화 촉매, 바람직하게는 1개 내지 3개의 상이한 올리고머화 촉매, 바람직하게는 하나의 올리고머화 촉매를 사용한다. 당업자에게 공지된 임의의 타입의 올리고머화 촉매가 단계 a)에서 올리고머화 촉매로서 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 단계 a)의 올리고머화 촉매(들)는 특히 실리카-함침된 인산계 촉매(“SPA" 타입의 지지된 인산), 이온-교환 수지, 실리카-알루미나 및 순수한 제올라이트 또는 알루미나 지지체 상에 지지된 제올라이트로부터 선택된, 임의의 타입의 산 촉매일 수 있다. 바람직하게는, 단계 a)의 올리고머화 촉매(들)는 이온-교환 수지, 바람직하게는 양이온-교환 수지, 실리카-알루미나(즉, 실리카 및 알루미나를 포함함) 및 순수한 제올라이트 또는 알루미나 지지체 상에 지지된 제올라이트로부터 선택된다.

[0070] 올리고머화 촉매가 SPA 타입 촉매로부터 선택되는 경우, 단계 a)는 바람직하게는 100 내지 300℃, 바람직하게는 160 내지 250℃의 온도, 유리하게는 입구 온도에서, 및 바람직하게는 1.5 내지 6.5MPa, 바람직하게는 1.5 내지 4.0MPa의 압력에서 수행된다.

[0071] 제올라이트계 촉매는, 특히 즉 수소화 후에 고품질 가스 오일의 생성을 가능하게 하는, 선형 또는 희소-분지형 중질 올레핀을 제조하는데 특히 적합하고, 가스 오일은 45 초과의 세탄가를 갖는다. 올리고머화 촉매가 제올라이트계 촉매로부터 선택되는 경우, 단계 a)는 바람직하게는 150 내지 500℃, 바람직하게는 200 내지 350℃의 온도, 유리하게는 입구 온도에서, 바람직하게는 2.0 내지 10.0MPa, 바람직하게는 3.0 내지 6.5MPa의 압력에서 수행된다. 바람직하게는, 제올라이트계 올리고머화 촉매는 10 초과의 전체 Si/Al 원자 비 및 8, 10 또는 12MR 포어 구조를 갖는 알루미노실리케이트-타입 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 제올라이트를 포함한다. 상기 제올라이트는 보다 바람직하게는 구조적 타입의 페리어라이트, 카바자이트, Y 및 US-Y, ZSM-5, ZSM-12, NU-86, 모데나이트, ZSM-22, NU-10, ZBM-30, ZSM-11, ZSM-57, ZSM-35, IZM-2, ITQ-6 및 IM-5 및 SAPO, 및 이들의 혼합물을 갖는 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 매우 바람직하게는, 상기 제올라이트는 페리어라이트, ZSM-5, 모데나이트 및 ZSM-22 제올라이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 훨씬 더 바람직하게는, 사용되는 제올라이트는 ZSM-5이다.

[0072] 이온-교환 수지 타입 촉매는 단계 a)에서 사용되는 온도 및 압력 범위에서 이들의 우수한 기계적 강도를 위해 선택된다. 올리고머화 촉매가 이온-교환 수지로부터 선택되는 경우, 단계 a)는 바람직하게는 20℃ 내지 250℃, 바람직하게는 70℃ 내지 180℃의 온도, 유리하게는 입구 온도에서, 그리고 바람직하게는 2.0 내지 10.0MPa, 바람직하게는 3.0 내지 6.5MPa의 압력에서 수행된다. 저렴하고 재생 불가능한 이온-교환 수지 촉매는 제올라이트와 실리카-알루미나에 비해 오염물에 대한 더 낮은 민감도를 갖기 때문에 고정층 작업에서 수용가능한 사이클 타임을 갖는 장점이 있다. 매우 바람직하게는, 단계 a)에서 사용된 이온-교환 수지 촉매는 모노비닐 방향족과 폴리비닐 방향족의 코폴리머, 바람직하게는 디비닐벤젠과 스티렌의 코폴리머이며, 이는 바람직하게는 술폰화되고, 특히 20% 내지 45%, 바람직하게는 30% 내지 40%, 바람직하게는 35%의 교차 결합도, 및 그램당 1 내지 10 mmol H^+ 당량, 바람직하게는 그램당 3.5 내지 6 mmol H^+ 당량의, Na+ 이온과의 교환 후 산성 수지에 의해 릴리즈된 H^+ 이온의, 어세이에 의해, 바람직하게는 전도도법에 의해 결정된, 상기 수지 내의 활성 사이트의 수를 나타내는 산 강도를 갖는다(ASTM D4266 참조). 예를 들어, 단계 a)에서 사용된, 이온-교환 수지 타입의 산성 올리고머화 촉매는 Axens 사에 의해 레퍼런스 TA801 하에 판매되는 상업적 산성 수지이다.

[0073] 실리카-알루미나 타입의 촉매는 재생이 가능하다는 이점이 있어, 수지보다 높은 비용에도 불구하고, 촉매 소비 관점에서 실질적인 절감이 이루어진다. 올리고머화 촉매가 실리카-알루미나로부터 선택되는 경우, 단계 a)는 바람직하게는 20 내지 300℃, 바람직하게는 30 내지 220℃, 바람직하게는 40 내지 200℃의 온도에서, 그리고 바람직하게는 1.5 내지 6.5MPa, 바람직하게는 2.0 내지 4.0MPa의 압력에서 수행된다. 바람직하게는 20 내지 300℃, 바람직하게 30 내지 220℃, 바람직하게는 40 내지 200℃의, 실리카-알루미나의 존재 하에 단계 a)의 올리고머화가 수행되는 온도는 유리하게는 단계 a)의 입구, 바람직하게는 단계 a)에서 사용된 반응기의 입구에서의 온도에 대응한다. 실리카-알루미나계 올리고머화 촉매(들)는 바람직하게는 실리카-알루미나 및 실리카-처리된 알루미나로부터, 그리고 바람직하게는 실리카-알루미나로부터 선택된 비정질 광물 물질로 이루어진 하나 이상의 비정질 촉매이다. 상기 a) 단계에서 사용된 실리카-알루미나계 올리고머화 촉매에서, SiO_2/Al_2O_3 질

량 비는 0.1 내지 10이다. 바람직하게, 올리고머화 단계 a)에서 사용된 올리고머화 촉매에 존재하는 실리카-알루미나는 다음의 특징을 갖는다:

[0074] - 올리고머화 촉매에 존재하는 실리카-알루미나의 중량에 대해, 5 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 20 중량% 내지 80 중량%, 더욱 더 바람직하게는 25 중량% 내지 75 중량%의 실리카(SiO_2) 질량 함량;

[0075] - 올리고머화 촉매에 존재하는 실리카-알루미나의 중량에 대해, 유리하게는 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.05 중량% 미만, 더욱 더 바람직하게는 0.025 중량% 미만의 양이온성 불순물의 함량, 알칼리스, 특히 나트륨의 총 함량인 양이온성 불순물의 함량.

[0076] 특허 FR 2 926 812에 설명된 바와 같이 제조된 촉매는 단계 a)에 대한 올리고머화 촉매로서 적합할 수 있다.

[0077] 본 발명의 특정 실시예에 따르면, 단계 a)에서 사용된 올리고머화 촉매는 완전히 실리카-알루미나로 이루어지며, 즉, 그것은 임의의 다른 원소를 함유하지 않는다(즉, 그것은 실리카 및 알루미나 이외의 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 원소를 포함한다).

[0078] 본 발명의 또 다른 특정 실시예에 따르면, 단계 a)에서 사용된 올리고머화 촉매는 IVB, VB, VIB 및 VIII 족의 금속으로부터 선택된 적어도 하나의 금속 원소를 함유할 수 있다. IVB족의 금속 중에서, 티타늄, 지르코늄 및/또는 하프늄이 올리고머화 촉매에 존재할 수 있다. VB족의 금속 중에서, 바나듐, 니오븀 및/또는 탄탈륨이 올리고머화 촉매에 존재할 수 있다. VIB족의 금속 중에서, 크롬, 몰리브덴 및/또는 텅스텐이 올리고머화 촉매에 존재할 수 있다. VIII족 금속 중에서, VIII족 금속의 제1 라인에 속하는 금속, 즉 철, 코발트 및 니켈이 바람직하다. 이러한 금속의 함량은 올리고머화 촉매의 중량에 대해, 최대 10 중량%일 수 있다. 올리고머화 촉매는 또한 선택적으로 실리카-알루미나 상에 디포짓팅된 도핑 원소로서 규소를 함유할 수 있다.

[0079] 매우 유리하게는, 올리고머화 단계 a)는 실리카-알루미나계 촉매의 존재 하에, 유리하게는 단계 a)의 입구에서 20℃ 내지 300℃, 바람직하게는 25 내지 220℃, 바람직하게는 30℃ 내지 200℃의 온도에서, 그리고 1.5 내지 6.5MPa, 바람직하게는 2.0 내지 4.0MPa의 압력에서 수행된다. 특정 실시예에 따르면, 올레핀 공급원료가 C3 및/또는 C4 올레핀 공급원료인 경우, 올리고머화 단계 a)는 바람직하게는 등유를 생성하기 위해, 바람직하게는 실리카-알루미나 촉매의 존재 하에, 유리하게 단계 a)의 입구에서, 바람직하게는 25 내지 200℃, 바람직하게는 30 내지 190℃의 온도, 및 1.5 내지 6.5MPa, 바람직하게는 2.0 내지 4.0MPa의 압력에서, 수행된다. 또 다른 특정 실시예에 따르면, 올레핀 공급원료가 C3 및/또는 C4 올레핀 공급원료인 경우, 올리고머화 단계 a)는 바람직하게는 가스 오일을 생성하기 위해, 바람직하게는 실리카-알루미나 촉매의 존재 하에, 유리하게 단계 a)의 입구에서, 바람직하게는 35 내지 200℃, 바람직하게는 40 내지 190℃의 온도에서, 그리고 1.5 내지 6.5MPa, 바람직하게는 2.0 내지 4.0MPa의 압력에서, 수행된다.

[0080] 바람직하게는, 올리고머화 단계 a)의 올리고머화 촉매(들)는 구형, 펠렛 또는 압출물, 바람직하게 압출물의 형태이다. 매우 유리하게는, 올리고머화 촉매(들)는 0.5 내지 5 mm, 및 보다 구체적으로 0.7 내지 2.5 mm의 직경을 갖는 압출물의 형태이다. 압출물의 형태는 원통형(이는 중공형이거나 중공형이 아닐 수 있음), 비틀린 원통형, 다엽형(예를 들어, 2, 3, 4 또는 5개의 엽) 또는 환형이다. 원통형 및 다엽형 형태가 바람직하게 사용되지만, 임의의 다른 형태가 사용될 수 있다. 본 발명의 매우 특정한 실시예에서, 올리고머화 단계는 삼엽형 압출물 형태인, 바람직하게는 실리카-알루미나로 이루어진, 실리카-알루미나계 올리고머화 촉매의 존재 하에 수행된다.

[0081] 유리하게는, 올리고머화 단계는 하나 이상의 상이한 올리고머화 촉매를 포함하는, 바람직하게는 동일한 올리고머화 촉매를 포함하는, 병렬로 또는 직렬로, 바람직하게는 직렬로 배열된, 적어도 하나의 반응기, 바람직하게는 적어도 2개, 바람직하게는 적어도 3개의 반응기, 및 최대 10개, 바람직하게는 6개의 반응기를 사용할 수 있다.
작동 조건 및 또한 전술한 올리고머화 촉매는 임의의 반응기에 적용될 수 있다. 매우 구체적으로, 올리고머화 단계는 적어도 2개 또는 심지어 3개의 반응기를 직렬로 포함한다. 올리고머화 단계의 연속 작동을 보장하기 위해, 공급원료 내의 불순물 레벨이 촉매의 신속한 비활성화를 초래하는 경우, 적어도 2개의 반응기 또는 반응기 트레인을 갖는 것이 가능하며, 반응기 중 하나(또는 반응기 트레인 중 하나)는 반응 단계에 있고, 다른 반응기(또는 반응기 트레인 중 하나)는 재생 단계에 있다. 선택적으로, 올리고머화 단계는 또한 올레핀 공급원료를 가열하기 위해 반응기(들)의 상류에 열 교환기를 포함할 수 있다.

[0082] 올리고머화 반응은 발열성이다. 올리고머화 반응의 발열성과 관련된 온도 증가의 적어도 일부는 올리고머화 단계 a)에 도입되는, 제1 및 제2 리사이클(각각 중간 분획물에 적어도 부분적으로 그리고 전환되지 않은 공급원

료에 적어도 부분적으로 대응하는 경질 분획물의 적어도 일부를 포함함)에 의해 제어될 수 있다. 발열성은 또한 프로세스 외부의 공급원으로부터 파라핀을 첨가하는 것으로서, 상기 파라핀은 올레핀 공급원료와 동일한 분자량을 갖거나 그리고/또는 그보다 더 중질이고, 상기 파라핀은 지방족 또는 고리형인, 상기 첨가하는 것에 의해 그리고/또는, 단계 d)의 마지막에서 얻어진 수소화된 중질 분획물의 일부, 및 특히 선택적 단계 e)에서 가능하게 분리된 등유 및/또는 가스 오일 커트의 일부 또는 등유 및/또는 가스 오일 커트의 혼합물 및 선택적 단계 e)의 잔류물에 대응하는 불활성 스트림을 도입하는 것에 의해, 올레핀 공급원료를 희석함으로써 적어도 부분적으로 제어될 수 있다. 후자의 경우, 불활성 스트림은 바람직하게는 새로운 올레핀 공급원료 중량 당 0 내지 6배, 바람직하게는 0.5 내지 4배이다.

[0083] 따라서, 올리고머화 단계 a)는 이량체, 삼량체 및 올리고머를 포함하는 반응 유출물을 생성한다. 이러한 반응 유출물은 전체적으로 또는 부분적으로 분획화 단계 b)로 보내진다.

[0084] **분획화 단계 b)**

[0085] 본 발명에 따른 프로세스는 단계 a)의 마지막에서 얻어진 반응 유출물을 적어도 다음으로 분별화하는 단계를 포함한다:

[0086] - 단계 a)에서 전환되지 않은 상기 올레핀 공급원료의 적어도 일부를 포함하는 경질 분획물;

[0087] - 유리하게 단계 a)에서 생성된 상기 이량체들 및 상기 삼량체들 중 적어도 일부, 바람직하게 전부를 포함하는 중간 분획물; 및

[0088] - 단계 a)로부터의 반응 유출물에 존재하는 올리고머, 등유의 경우에 6 내지 30개, 바람직하게는 9 내지 25개의 탄소 원자, 및 보다 구체적으로 9 내지 16개의 탄소 원자 또는 가스 오일의 경우 10 내지 25개의 탄소 원자를 함유하는, 특히 올레핀 화합물을 포함하는 중질 분획물.

[0089] 경질 분획물은 바람직하게는 단계 a)에서 전환되지 않은 올레핀 공급원료의 적어도 일부, 바람직하게는 전부로 이루어진다. 따라서, 이는 유리하게는 단계 a)에서 전환되지 않은 C3 내지 C6 올레핀, 바람직하게는 C3 및/또는 C4 올레핀을 포함한다. 경질 분획물은 선택적으로 또한 미반응된, 즉 비-올레핀 화합물, 특히 새로운 올레핀 공급원료에 현저하게 이미 존재하는 파라핀을 포함할 수 있다. 이러한 경질 분획물의 양은 특히 올리고머화 단계 a)의 패스 당 올레핀 공급원료의 전환에 의존한다. 이러한 분획물은 유리하게는 단계 a)로 전체적으로 또는 부분적으로 리사이클된다; 실제로, 이는 단계 c)에서 제조된 제1 리사이클의 적어도 일부를 구성한다. 선택적으로, 이러한 경질 분획물의 일부는 특히 올레핀 공급원료가 올리고머화되지 않는 화합물, 예를 들어 파라핀을 함유할 때 연속적으로 또는 불연속적으로 퍼징될 수 있다. 퍼징의 경우에, 퍼징된 스트림은 예를 들어 LPG(액화 석유 가스)로 업그레이드될 수 있다. 선택적으로, 경질 분획물은 가능하게는 단계 a) 동안 생성되고 크래킹 및 재조합 반응으로부터 기인된 C1 내지 C2 화합물을 포함할 수 있다.

[0090] 선택적으로, 분획화 단계의 마지막에서, 가스 분획물은 또한 분리될 수 있고, 가스 분획물은 선택적으로 단계 a) 동안 생성되고 크래킹 및 재조합 반응으로부터 기인된 C1 내지 C2 화합물을 포함한다. 단계 b)에서 가능하게 분리된 가스 분획물은 바람직하게는 예를 들어 업그레이드되도록 연속적 또는 불연속적 방식으로 퍼징된다(즉, 프로세스로부터 인출된다).

[0091] 중간 분획물은 바람직하게는 단계 a)에서 유리하게 생성된 이량체 및 삼량체를 적어도 일부, 바람직하게는 모두 포함하고, 바람직하게 이것으로 이루어진다. 여기에 함유된 생성물, 특히 이량체 및 삼량체는 너무 가벼워서 미들 증류액, 특히 등유 또는 가스 오일로 업그레이드되지 못한다. 올레핀 공급원료가 C5 내지 C6 올레핀을 함유하는 경우, 중간 분획물은 또한 선택적으로 전환되지 않은 C5 내지 C6 올레핀을 함유할 수 있다. 중간 분획물은 또한 중간 분획물과 동일한 범위에서 비등하는 올레핀 공급원료로부터의 파라핀을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 중간 분획물은 파라핀을 함유하지 않으며, 즉, 그것은 중간 분획물의 총 중량에 대해 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 파라핀을 포함한다. 바람직하게는, 중간 분획물은 C5+ 올레핀 올리고머를 포함하고, 바람직하게는 170℃ 미만, 특히 등유 생성의 경우에 140℃ 미만, 또는 가스 오일 생성의 경우에 165℃ 미만, 바람직하게는 170℃ 미만의 T95를 갖는다. 따라서 그것은 C5-140℃ 또는 C5-165℃(바람직하게는 C5-170℃)라고도 불리울 수 있다. 선택적으로, 중간 분획물의 적어도 일부는 회수되어, 특히 가솔린으로서 처리되거나 직접적으로 업그레이드되도록 프로세스(즉, 퍼징)으로부터 인출될 수 있다. 중간 분획물의 이러한 임의의 퍼징된 부분은 수소화 단계를 거칠 수 있고, 특히 본 발명에 따른 프로세스와 구별되는 수소화 단계 또는 프로세스의 단계 d)로 보내질 수 있고, 가솔린 풀에 통합되기 전에, 예를 들어 단계 d)에 대해 설명된 것과 유사한 조건 하에서 작동될 수 있다.

[0092] 중질 분획물은 유리하게는 단계 a)로부터의 반응 유출물에 존재하는 올리고머를 포함한다. 유리하게는, 그것은 특히 6 내지 30개, 바람직하게는 9 내지 25개의 탄소 원자를 함유하는 올레핀 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 중질 분획물은 140℃ 이상, 특히 등유 생성의 경우에 140℃ 이상, 또는 가스 오일 생성의 경우에 165℃ 이상, 바람직하게는 170℃ 이상의 T5를 갖는다. 바람직하게는, 중질 분획물은 C9+ 올레핀 올리고머로 구성되고, 매우 바람직하게는 140 내지 300℃(140-300℃ 분획물로도 불림) 또는 165℃ 이상, 바람직하게는 170℃ 이상의 온도에서 비등한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 중질 분획물은 38℃ 이상의 인화점에 도달할 수 있게 하는 절단점을 갖는 등유 분획물에 대응할 수 있다. 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 중질 분획물은 55℃ 이상의 인화점에 도달할 수 있는 절단점을 갖는 가스 오일 분획물에 대응할 수 있다.

[0093] 유리하게는, 분획화 단계 b)는 하나 이상의 증류 컬럼, 바람직하게는 1개 내지 3개의 증류 컬럼을 사용한다.

[0094] **리사이클 단계 c)**

[0095] 본 발명에 따른 프로세스의 리사이클 단계 c)는 다음을 포함한다:

[0096] - 경질 분획물의 적어도 일부를 포함하고, 바람직하게는 이것으로 이루어지는 제1 리사이클을 제조하는 단계,

[0097] - 분획화 단계 b)로부터, 중간 분획물의 적어도 일부를 포함하는, 바람직하게는 이것으로 이루어지는 제2 리사이클을 제조하는 단계,

[0098] - 올리고머화 단계 a)로 제1 리사이클을 전달하는 단계, 및

[0099] - a) 단계로 제2 리사이클을 전달하는 단계.

[0100] 유리하게는, 분리 단계 b)로부터의 경질 분획물의 전부 또는 일부는, 그후 올레핀 공급원료를 가열하도록, 바람직하게는 단계 a)의 입구에서 직접, 및 바람직하게는 반응기의 상류에 단계 a)에서 사용된 임의의 교환기의 상류에서, 올리고머화 단계 a)로 리사이클되는 제1 리사이클을 구성한다. 제1 리사이클은 유리하게는 전체 전환율을 최대화하고 또한 단계 a)에서 올리고머화 반응의 발열성의 적어도 일부를 관리하는 것을 가능하게 한다. 바람직하게는, 단계 a)로 리사이클된 경질 분획물의 일부에 대응하는 제1 리사이클은 올리고머화 단계 a)에 공급하는, 올레핀 공급원료와 제1 리사이클 사이의 중량 비가 0.3 내지 1.5, 바람직하게는 0.5 내지 1.2가 되게 하는 양을 나타낸다.

[0101] 유리하게는, 분리 단계 b)로부터의 중간 분획물의 전부 또는 일부는 그후 단계 a)로, 바람직하게는 직접적으로 그리고 특히 단계 a)에서 반응기의 상류에 사용되는 임의의 교환기의 상류에서 리사이클되는 제2 리사이클을 구성한다. 바람직하게는, 중간 분획물은, 특히 단순 혼합에 의해 단계 a)의 입구에서 올레핀 공급원료의 사전 가열에 대해 참여하는, 올리고머화 단계 a)로, 제2 리사이클으로서 완전히 또는 부분적으로 전달되기 전에 냉각되지 않는다. 바람직하게는, 단계 a)로 리사이클된 중간 분획물의 일부에 대응하는 제2 리사이클은, 올리고머화 단계 a)에 공급하는, 올레핀 공급원료와 제2 리사이클 사이의 중량 비가 0.5 내지 10.0, 바람직하게는 1.0 내지 5.0, 바람직하게는 1.0 내지 4.0이 되도록 하는 양을 나타낸다.

[0102] 이들 2개의 분획물, 경질 분획물 및 중간 분획물의 적어도 일부의 리사이링, 특히 중간 분획물의 적어도 일부의 리사이링은 전체 전환율을 증가시키고, 타겟 생성물, 특히 등유 또는 가스 오일에 대한 선택성을 강하게 선호함으로써, 타겟 생성물, 특히 미들 증류물, 보다 구체적으로 등유 또는 가스 오일의 수율을 최대화하는 것을 가능하게 한다.

[0103] 바람직하게는, 올리고머를 포함하고 분획화 단계 b)로부터 유래하는 중질 분획물은 리사이클되지 않고, 특히 올리고머화 단계 a)로 리사이클되지 않는다. 실제로, 중질 분획물은 특히 6 내지 30개, 바람직하게는 9 내지 25개의 탄소 원자를 함유하는 중질 올레핀 화합물을 포함한다. 이들 화합물은 올리고머화와 관련하여 무시할 수 없는 반응성을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서, 이러한 올레핀 화합물이 올리고머화 단계 a)로 리사이클된다면, 바람직하지 않은 고도로 중질 화합물이 형성될 것이며, 이는 선택성을 감소시키고 따라서 미들 증류물 수율을 감소시킨다. 바람직한 방식으로, 본 발명에 따른 미들 증류물의 제조를 위한 프로세스는 단계 b)로부터 얻어진 중질 분획물의 리사이클링을 결여시킨다. 특히, 등유 생성의 경우, 프로세스는 유리하게는 T5가 140℃ 이상인 중질 분획물의 리사이클을 결여시킨다. 가스 오일 생성의 경우, 프로세스는 유리하게는 T5가 165℃ 이상, 바람직하게는 170℃ 이상인 중질 분획물의 리사이클을 결여시킨다.

[0104] 본 발명의 제1 특정 실시예에 따르면, 올레핀 공급원료는 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해, 본질적으로 이소부텐, 바람직하게는 적어도 90 중량%의 이소부텐 및 매우 유리하게는 0.5 중량% 미만, 또는 심지어 0.1 중량%

미만의 파라핀, 예를 들어 부탄으로 구성되고, 올리고머화 단계 a)는 유리하게는 실리카-알루미나의 존재 하에, 바람직하게는 20 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 90℃, 매우 바람직하게는 35℃ 내지 85℃의 온도에서, 바람직하게 1.5 내지 6.5MPa, 바람직하게는 2.0 내지 4.0MPa의 압력, 및 바람직하게는 0.20 내지 0.30 h^{-1}, 바람직하게는 0.20 내지 0.25 h^{-1}의 HSV로 수행된다. 이러한 실시예에서, 바람직하게는 수소화 단계 d)의 마지막에서 얻어진 수소화된 중질 분획물의 일부로 적어도 부분적으로 구성된 불활성 스트림(즉, 올리고머화 반응에 대해 불활성인, 즉 단계 a)의 작동 조건 하에서 반응하지 않는 화합물의 스트림)은 바람직하게는 올리고머화 반응의 발열성 및 따라서 반응성을 제어하기 위해 단계 a)에 공급하는데 사용된다. 이러한 제1 특정 실시예에 따라, 단계 b)에서 분리된 중간 분획물은 유리하게는 140℃ 미만의 T95를 갖고; 중질 분획물은 140℃ 이상의 T5를 갖고, 바람직하게는 140 내지 300℃에서 비등한다. 이러한 제1 특정 실시예에 따르면, 단계 c)에서 제조되고, 바람직하게는 단계 b)에서 분리된 중간 분획물의 적어도 일부, 바람직하게는 전부로 이루어진 제2 리사이클은, 단계 a)의 입구에서 제2 리사이클과 올레핀 공급원료 사이의 중량 비가 1.0 내지 5.0, 바람직하게는 1.5 내지 2.5가 되도록 하는 중량 당 양을 나타내고, 제2 리사이클은 올리고머화 단계 a)로 보내진다.

[0105] 본 발명의 제2 특정 실시예에 따르면, 올레핀 공급원료는, 올레핀 공급 원료의 총 중량에 대해, 본질적으로 프로필렌, 바람직하게는 적어도 90 중량%의 프로필렌, 선택적으로 최대 10 중량%의 부텐, 및 매우 유리하게는 0.5 중량% 미만, 또는 심지어 0.1 중량% 미만의 파라핀으로 구성되고, 올리고머화 단계 a)는 유리하게는 실리카-알루미나의 존재 하에, 바람직하게는 100 내지 180℃, 바람직하게는 110 내지 170℃, 바람직하게는 115 내지 165℃의 온도에서, 바람직하게 1.5 내지 6.5MPa, 바람직하게는 2.0 내지 4.0MPa의 압력에서, 그리고 바람직하게는 0.20 내지 0.30 h^{-1}, 바람직하게 0.20 내지 0.25 h^{-1}의 HSV에서 수행된다. 이러한 특정 실시예에서, 바람직하게는 수소화 단계 d)의 마지막에서 얻어진 수소화된 중질 분획물의 일부로 적어도 부분적으로 이루어진 불활성 스트림(즉, 올리고머화 반응에 대해 불활성인, 즉 단계 a)의 작동 조건 하에서 반응하지 않는 화합물의 스트림)은 바람직하게는 올리고머화 반응의 발열성 및 따라서 반응성을 제어하기 위해 단계 a)에 공급하는데 사용한다. 이러한 제2 특정 실시예에 따라, 단계 b)에서 분리된 중간 분획물은 유리하게는 140℃ 미만의 T95를 갖고; 중질 분획물은 140℃ 이상의 T5를 갖고, 바람직하게는 140 내지 300℃에서 비등한다. 이러한 제2 특정 실시예에 따르면, 단계 c)에서 제조되고, 바람직하게는 단계 b)에서 분리된 중간 분획물의 적어도 일부, 바람직하게는 전부로 이루어진 제2 리사이클은, 단계 a)의 입구에서 제2 리사이클과 올레핀 공급원료 사이의 중량 비가 1.0 내지 5.0, 바람직하게는 1.5 내지 2.0가 되도록 하는 중량 당 양을 나타내고, 제2 리사이클은 올리고머화 단계 a)로 보내진다.

[0106] 본 발명의 제3 특정 실시예에 따르면, 올레핀 공급원료는 본질적으로 n-부텐(부트-1-엔 및 부트-2-엔), 바람직하게는 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해, 적어도 98 중량%의 부텐 및 매우 유리하게는 0.5 중량% 미만의 파라핀, 예를 들어 부탄으로 구성되고, 올리고머화 단계 a)는 유리하게는 실리카-알루미나의 존재 하에, 바람직하게는 130 내지 200℃, 바람직하게는 140 내지 190℃, 바람직하게는 145 내지 185℃의 온도에서, 바람직하게 1.5 내지 6.5MPa, 바람직하게는 2.0 내지 4.0MPa의 압력에서, 및 바람직하게는 0.20 내지 0.30 h^{-1}, 바람직하게는 0.20 내지 0.25 h^{-1}의 HSV에서 수행된다. 선택적으로, 바람직하게는 수소화 단계 d)의 마지막에서 얻어진 수소화된 중질 분획물의 일부로 적어도 부분적으로 구성된 불활성 스트림(즉, 올리고머화 반응에 대해 불활성인, 즉 단계 a)의 작동 조건 하에서 반응하지 않는 화합물의 스트림)은 올리고머화 반응의 발열성 및 따라서 반응성을 제어하기 위해 단계 a)에 공급하는데 사용될 수 있다. 이러한 제3 특정 실시예에 따라, 단계 b)에서 분리된 중간 분획물은 유리하게는 140℃ 미만의 T95를 갖고; 중질 분획물은 140℃ 이상의 T5를 갖고, 바람직하게는 140 내지 300℃에서 비등한다. 이러한 제3 특정 실시예에 따르면, 단계 c)에서 제조되고, 바람직하게는 단계 b)에서 분리된 중간 분획물의 적어도 일부, 바람직하게는 전부로 이루어진 제2 리사이클은, 단계 a)의 입구에서 제2 리사이클과 올레핀 공급원료 사이의 중량 비가 1.0 내지 5.0, 바람직하게는 3.5 내지 4.0가 되도록 하는 중량 당 양을 나타내고, 제2 리사이클은 올리고머화 단계 a)로 보내진다.

[0107] 본 발명의 제4 특정 실시예에 따르면, 올레핀 공급원료는 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해, 본질적으로 이소부텐, 바람직하게는 적어도 90 중량%의 이소부텐 및 매우 유리하게는 0.5 중량% 미만, 또는 심지어 0.1 중량% 미만의 파라핀, 예를 들어 부탄으로 구성되고, 올리고머화 단계 a)는 유리하게는 실리카-알루미나의 존재 하에, 바람직하게는 30 내지 100℃, 바람직하게는 40 내지 90℃의 온도에서, 바람직하게 1.5 내지 6.5MPa, 바람직하게는 2.0 내지 4.0MPa의 압력, 및 바람직하게는 0.20 내지 0.30 h^{-1}, 바람직하게는 0.25 내지 0.30 h^{-1}의 HSV로 수행된다. 이러한 실시예에서, 바람직하게는 수소화 단계 d)의 마지막에서 얻어진 수소화된 중질 분획물의

일부로 적어도 부분적으로 구성된 불활성 스트림이 바람직하게는 올리고머화 반응의 발열성을 제어하기 위해 단계 a)에 공급하는데 사용된다. 이러한 제4 특정 실시예에 따르면, 단계 b)에서 분리된 중간 분획물은 유리하게는 165℃ 미만의 T95를 갖고; 중질 분획물은 165℃ 이상의 T5를 갖는다. 이러한 제4 특정 실시예에 따르면, 바람직하게는 단계 b)에서 분리된 중간 분획물의 적어도 일부, 바람직하게는 전부로 이루어진 제2 리사이클은, 단계 a)의 입구에서 제2 리사이클과 올레핀 공급원료 사이의 중량 비가 1.0 내지 4.0, 바람직하게는 1.0 내지 2.0가 되도록 하는 중량 당 양을 나타내고, 제2 리사이클은 올리고머화 단계 a)로 보내진다.

[0108] 본 발명의 제5 특정 실시예에 따르면, 올레핀 공급원료는, 올레핀 공급 원료의 총 중량에 대해, 본질적으로 프로필렌, 바람직하게는 적어도 90 중량%의 프로필렌, 선택적으로 최대 10 중량%의 부텐, 및 매우 유리하게는 0.5 중량% 미만, 또는 심지어 0.1 중량% 미만의 파라핀으로 구성되고, 올리고머화 단계 a)는 유리하게는 실리카-알루미나의 존재 하에, 바람직하게는 110 내지 180℃, 바람직하게는 120 내지 170℃의 온도에서, 바람직하게 1.5 내지 6.5MPa, 바람직하게는 2.0 내지 4.0MPa의 압력에서, 그리고 바람직하게는 0.20 내지 0.30 h^{-1}, 바람직하게 0.25 내지 0.30 h^{-1}의 HSV에서 수행된다. 이러한 실시예에서, 바람직하게는 수소화 단계 d)의 마지막에서 얻어진 수소화된 중질 분획물의 일부로 적어도 부분적으로 구성된 불활성 스트림이 바람직하게는 올리고머화 반응의 발열성을 제어하기 위해 단계 a)에 공급하는데 사용된다. 이러한 제5 특정 실시예에 따르면, 단계 b)에서 분리된 중간 분획물은 유리하게는 165℃ 미만의 T95를 갖고; 중질 분획물은 165℃ 이상의 T5를 갖는다. 이러한 제5 특정 실시예에 따르면, 바람직하게는 단계 b)에서 분리된 중간 분획물의 적어도 일부, 바람직하게는 전부로 이루어진 제2 리사이클은, 단계 a)의 입구에서 제2 리사이클과 올레핀 공급원료 사이의 중량 비가 1.0 내지 4.0, 바람직하게는 1.0 내지 1.5가 되도록 하는 중량 당 양을 나타내고, 제2 리사이클은 올리고머화 단계 a)로 보내진다.

[0109] 본 발명의 또 다른 특정 실시예에 따르면, 올레핀 공급원료는 본질적으로 n-부텐(부트-1-엔 및 부트-2-엔), 바람직하게는 올레핀 공급원료의 총 중량에 대해, 적어도 98 중량%의 부텐 및 매우 유리하게는 0.5 중량% 미만의 파라핀, 예를 들어 부탄으로 구성되고, 올리고머화 단계 a)는 유리하게는 실리카-알루미나의 존재 하에, 바람직하게는 140 내지 200℃, 바람직하게는 145 내지 190℃의 온도에서, 바람직하게 1.5 내지 6.5MPa, 바람직하게는 2.0 내지 4.0MPa의 압력에서, 및 바람직하게는 0.20 내지 0.30 h^{-1}, 바람직하게는 0.25 내지 0.30 h^{-1}의 HSV에서 수행된다. 이러한 실시예에서, 바람직하게는 수소화 단계 d)의 마지막에서 얻어진 수소화된 중질 분획물의 일부로 적어도 부분적으로 구성된 불활성 스트림이 바람직하게는 올리고머화 반응의 발열성을 제어하기 위해 단계 a)에 공급하는데 사용된다. 이러한 특정 실시예에 따르면, 단계 b)에서 분리된 중간 분획물은 유리하게는 165℃ 미만의 T95를 갖고; 중질 분획물은 165℃ 이상의 T5를 갖는다. 이러한 특정 실시예에 따르면, 바람직하게는 단계 b)에서 분리된 중간 분획물의 적어도 일부, 바람직하게는 전부로 이루어진 제2 리사이클은, 단계 a)의 입구에서 제2 리사이클과 올레핀 공급원료 사이의 중량 비가 1.0 내지 4.0, 바람직하게는 3.0 내지 3.5가 되도록 하는 중량 당 양을 나타내고, 제2 리사이클은 올리고머화 단계 a)로 보내진다.

[0110] 본 발명의 이러한 6개의 특정 실시예에서, 실리카-알루미나의 존재 하에 올리고머화 단계 a)가 수행되는 온도는 유리하게는 단계 a)의 입구, 바람직하게는 단계 a)에서 사용된 반응기의 입구에서의 온도에 대응한다.

[0111] **수소화 단계 d)**

[0112] 본 발명에 따른 프로세스는 수소화된 중질 분획물을 얻도록, 수소의 존재 하에 단계 b)에서 분리된 중질 분획물의 적어도 일부, 바람직하게는 전부를 수소화하는 단계를 포함한다.

[0113] 수소화 단계는 단계 c)로부터의 중질 분획물의 적어도 일부, 바람직하게는 전부의 올레핀 본드를 포화시켜 파라핀을 생성시킬 수 있으며, 파라핀은 연료 풀, 특히 등유 풀(또는 제트 풀) 내로, 그리고 매우 특정한 방식으로 표준 ASTM D7566, 부록 5의 규격을 충족시키는 SPK("합성 파라핀계 등유") 제트 풀 내로, 또는 가스 오일 풀 내로, 그리고 매우 특정한 방식으로 유럽 표준 15940의 규격을 충족시키는 가스 오일 풀 내로 통합될 수 있다. 불포화 화합물을 수소화하는 단계 d)는 특히 중질 분획물, 및 특히 생성된 미들 증류물의 연기점을 실질적으로 개선시키고/시키거나 임의의 황 및/또는 질소 불순물을 제거하는 것을 가능하게 한다.

[0114] 바람직하게는, 수소화 단계 d)는 불활성 지지체, 예를 들어 실리카 또는 알루미나 상에 디포짓팅된 적어도 하나의 VIII족 금속, 특히 니켈, 팔라듐 또는 백금을 바람직하게 포함하는 촉매의 존재 하에 수행된다. 바람직하게는, 수소화 단계는 알루미나 지지체 상의 팔라듐계 또는 니켈계 촉매의 존재 하에 수행된다. 그럼에도 불구하고, 올리고머화 단계의 생성물이 수소화될 수 있게 하는 임의의 다른 촉매, 및 특히 C9+ 올레핀을 갖는 중질 분획물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 알루미나 상의 NiMo, CoMo, 또는 NiCoMo, 및 이들의 혼합물과

같은 촉매로부터 선택된 촉매가 사용될 수 있다.

[0115] 수소화 단계 d)는 바람직하게는 액체 상에서, 유리하게는 0.5 내지 5.0MPa, 바람직하게는 1.0 내지 5.0MPa의 압력에서, 그리고 바람직하게는 50 내지 300℃, 바람직하게는 60 내지 200℃의 온도에서, 수소의 존재 하에, 바람직하게는 중질 분획물 공급 단계 d)의 일부의 중량에 대해 0.5 중량% 내지 3 중량%의 함량으로 수행된다.

[0116] 바람직하게는, 단계 d)에서, 적어도 90%, 바람직하게는 95% 이상, 바람직하게는 99% 이상의 수소화도가 달성된다.

[0117] 유리하게는, 수소화된 중질 분획물은 따라서 적어도 부분적으로 미들 증류물, 및 보다 구체적으로 시행 중인 표준의 등유 규격, 특히 표준 ASTM D7566, 특히 표준 ASTM D7566 부록 5의 등유 규격을 매우 유리하게 충족시키는 등유 커트, 및/또는 시행 중인 표준의 가스 오일 규격, 특히 유럽 표준 15940의 가스 오일 규격을 매우 유리하게 충족시키는 가스 오일 커트를 포함하고, 바람직하게는 그것으로 이루어진다. 단계 d)의 마지막에서 얻어진 수소화된 중질 분획물은 선택적으로 선택적 분리 단계 e)로 전체적으로 또는 부분적으로 보내질 수 있다.

[0118] 선택적으로, 단계 d)의 마지막에서 얻어진 수소화된 중질 분획물의 일부는 분리되어 불활성 스트림을 형성하고, 그후 불활성 스트림는 단계 a)로 리사이클되어 제1 리사이클과 병행하여, 단계 a)에서의 올리고머화 반응의 발열성을 제어하는 것을 돕는다. 바람직하게는, 단계 a) 내로 리사이클되는 불활성 스트림의 중량 양은 새로운 올레핀 공급원료의 중량의 중량 당 0 내지 6배, 바람직하게는 0.5 내지 4배이다.

[0119] **선택적 분리 단계 e)**

[0120] 본 발명에 따른 프로세스는, 적어도 하나의 미들 증류물 커트, 특히 적어도 하나의 등유 커트 및/또는 가스 오일 분획물 및 선택적으로 가솔린 분획물을 얻도록, 수소화된 중질 분획물을 분리하는 단계를 포함한다.

[0121] 매우 구체적으로, 등유 베이스는 단계 e)에서 분리되고, 이러한 등유 베이스는 바람직하게는 140 내지 300℃의 최종 증발 온도 및 유리하게는 38℃ 이상의 인화점을 갖고; 분리된 가스 오일 커트는 바람직하게는 165℃ 이상, 바람직하게는 170℃ 이상의 증발 온도 및 유리하게는 적어도 55℃의 인화점을 갖는다.

[0122] 특정 실시예에 따르면, 선택적인 분리 단계 e)는 유리하게는 다음을 얻는 것을 가능하게 한다:

[0123] - 더 낮은 (초기) 증류점이 바람직하게는 적어도 140℃, 및 매우 바람직하게는 적어도 150℃인 등유 커트;

[0124] - 상부 (최종) 증류점이 바람직하게 140℃ 미만인 가솔린 커트.

[0125] 본 실시예에서는 등유와 가솔린의 생성이 극대화된다.

[0126] 다른 특정 실시예에 따르면, 선택적인 분리 단계 e)는 유리하게는 다음을 얻는 것을 가능하게 한다:

[0127] - 유리하게는 5 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소를 포함하는 가솔린에 대응하는 탑 커트;

[0128] - 유리하게는 9 내지 24개, 및 바람직하게는 9 내지 16개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소를 포함하고, 상업적 규격을 충족하는 등유 커트를 구성하는 중간 커트;

[0129] - 300℃ 초과의 초기 비점을 갖는 "잔류물" 커트, 원하는 최종 커트는 등유이며 디젤 또는 연료 오일 풀을 유리하게 결합한다.

[0130] 다른 특정 실시예에 따르면, 선택적인 분리 단계 e)는 유리하게는 다음을 얻는 것을 가능하게 한다:

[0131] - 더 낮은 (초기) 증류점이 바람직하게는 적어도 140℃, 매우 바람직하게 적어도 150℃이고 최종 증류점이 300℃ 이하이고 상업적 규격에 맞는 등유 베이스를 구성하는 등유 커트.

[0132] - 선택적으로, 유리하게 디젤 또는 연료 오일 풀과 결합하는, 300℃ 초과의 초기 비등점을 갖는 "잔류물" 커트.

[0133] 본 실시예에서는 등유의 생성이 최대화된다.

[0134] 추가의 다른 특정 실시예에 따르면, 선택적인 분리 단계 e)는 유리하게는 다음을 얻는 것을 가능하게 한다:

[0135] - 유리하게는 5 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소를 포함하는 가솔린에 대응하는 탑 커트;

[0136] - 유리하게는 10 내지 24 개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소를 포함하고, 상업적 규격을 충족하는 가스 오일 커트를 구성하는 중간 커트.

[0137] 본 실시예에서는 가스 오일의 생성이 최대화된다.

[0138] 따라서, 본 발명에 따른 프로세스는 미들 증류물, 특히 등유 및/또는 가스 오일에 대한 경질 올레핀 올리고머화 프로세스의 선택성을 개선시키고, 따라서 미들 증류물 수율을 최대화하면서 동시에 올레핀 공급원료의 최적 전체 전환율을 갖는 것을 가능하게 한다. 본 발명에 따른 프로세스는 특히 유연한 프로세스인데, 왜냐하면 당업자가 가능하게 단지 가스 오일 또는 단지 등유를 생성할 수 있는 지점까지, 등유 및/또는 가스 오일의 생성을 최대화하기 위해, 유출물의 분리 및 올리고머화의 선택성을 맞춤화할 수 있기 때문이다.

[0139] 다음의 예들 및 도면들은 본 발명, 특히 본 발명의 특정 실시예들을 그의 범위를 제한하지 않고 예시한다.

도면의 간단한 설명

[0140] 도 1은 본 발명에 따른 프로세스의 구현을 도식적으로 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0141] C3 및 C4 올레핀이 풍부한 공급원료(1)는 올리고머화 섹션(a)에서 처리된다. 반응 유출물(5)은 분리 단계(b)로 보내지고 직렬의 컬럼에서 분리되어 다음을 생성한다:

[0142] - 이러한 비등 범위에서 반응하지 않는 임의의 공급원료 구성성분(예를 들어, 파라핀) 및 전환되지 않은 공급원료 올레핀을 포함하는 C3 내지 C4 화합물이 풍부한 스트림(4);

[0143] - 올리고머화 동안 생성된 이량체 및 삼량체를 포함하지만 미들 증류물로서 업그레이드하기에는 너무 경질인 스트림(3);

[0144] - 마지막 컬럼의 바텀에서 회수되고 중질 분획물에 대응하는 스트림(9).

[0145] 스트림(4)은 올리고머화 입구(a)로 적어도 부분적으로 리사이클된다. 스트림(4)의 일부는 공급원료의 성질에 따라, 연속적으로 또는 때때로 다른 유닛에서 퍼징되거나 업그레이드될 수 있다(스트림 (6)).

[0146] 스트림(3)은 올리고머화 단계로, 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히 올리고머화 입구(a)로 보내진다. 스트림(3)의 일부는 또한 가솔린 풀로 업그레이드하기 위해 보내질 수 있다(스트림 8). 스트림(8)은 선택적로 수소화 c)를 위해 보내질 수 있고, 후속적으로 스트림(11)으로 업그레이드될 수 있다.

[0147] 스트림(9)은 수소화 섹션(c)으로 보내진다. 그후, 수소화된 유출물(10)은 섹션 (d)에서 다음으로 분리된다:

[0148] - 가솔린 풀로 보내지는 스트림(11);

[0149] - 등유로 업그레이드되는 스트림(13)

[0150] - 가스 오일로 업그레이드할 수 있고 프로세스 중에 생성된 가장 중질 화합물로 이루어진 스트림(14).

[0151] 예를 들어, 등유와 가스 오일의 혼합물(스트림(12))로 이루어진 선택적인 스트림(2)은 올리고머화 단계(a)로 보내진다. 이는 올리고머화 섹션 a)의 반응기에서 반응의 발열성을 제어하기 위해 사용되는 불활성 스트림에 대응한다.

[0152] **예들**

[0153] **예 1(본 발명에 따름)**

[0154] 24.8 중량%의 1-부텐, 75 중량%의 2-부텐 및 0.2 중량%의 n-부탄을 포함하는, C4 올레핀 탄화수소 공급원료는, 140 내지 190℃의 온도, 3.5MPa의 압력 및 0.3 h^{-1}의 HSV에서 실리카-알루미나 촉매(Axens 상업용 촉매 IP 811)의 존재 하에, 도 1에 설명된 프로세스 실시예에 따라 올리고머화된다. 올리고머화 반응은 다음 반응기 내로 진입하기 전에 냉각을 허용하는, 각각의 반응기 사이에 중간 열교환기를 갖는, 3개의 반응기에서 직렬로 수행된다.

[0155] 올리고머화 단계의 마지막에서 얻어진 반응 유출물은 증류에 의해 3개의 커트로 분리된다:

[0156] 1) 반응하지 않은 공급원료를 포함하고 반응 유출물의 약 17 중량%에 대응하는 C4-커트, 상기 C4-커트는 올리고머화 단계로 완전히 리사이클됨 (그리고 0.8 내지 1.0의 새로운 C4 올레핀 탄화수소 공급원료에 대한 C4-커트의 중량 비에 대응함);

[0157] 2) 중간 분획물을 구성하고 반응 유출물의 약 64 중량%에 대응하는 C5-140℃ 커트, 상기 C5-140℃ 커트는 새로운 C4 올레핀 탄화수소 공급원료에 대한 C5-140℃ 커트의 중량 비가 3.6과 동일하도록 올리고머화 단계의 입구로 완전히 리사이클됨;

[0158] 3) 수소화를 위해 보내지는, 반응 유출물의 19 중량%에 대응하는, 140-300℃ 커트.

[0159] 올레핀 공급원료의 전환율은 90 중량% 이상이다.

[0160] 수소화는 알루미나 지지체 상에 니켈 촉매의 존재 하에, 0.5 h^{-1}의 HSV 및 50 NL/h의 수소 유량을 갖는 수소의 3.0MPa 하에서, 180℃에서 수행된다.

[0161] 수소화 후에 관찰되는 올레핀 함량은 매우 낮으며(브롬가 < 0.8 g/100 g), 이는 수소화도가 높음을 의미한다(99% 초과).

[0162] 그후, 수소화된 유출물은 증류 섹션으로 보내지고, 여기서 이는 3개의 커트로 분리된다:

[0163] - 초기 C4 올레핀 탄화수소 공급원료에서 올레핀의 중량에 대해 7 중량%의 수율로 140℃ 미만의 탑 증류점을 갖는 경질 가솔린 커트;

[0164] - C4 올레핀 탄화수소 공급 원료의 올레핀 중량에 대해 86 중량%의 수율로, 140℃-300℃의 증류 범위를 갖는 등유 커트; 및

[0165] - C4 올레핀 탄화수소 공급원료의 올레핀 중량에 대해 7 중량%에 대응하는 300+ 잔류물.

[0166] **예 2(본 발명에 따름)**

[0167] 94.5 중량%의 이소부텐 및 5.5 중량%의 이소부탄을 포함하는, (당의 발효에 의해 얻어진 이소부탄올의 탈수로부터 얻어진) 바이오기반 C4 올레핀 탄화수소 공급원료는 실리카-알루미나 촉매(Axens 상업용 촉매 IP 811)의 존재 하에 30 내지 90℃의 온도, 3.5MPa의 압력 및 0.3 h^{-1}의 HSV에서 올리고머화된다. 올리고머화 반응은 다음 반응기 내로 진입하기 전에 냉각을 허용하는, 각각의 반응기 사이에 중간 열교환기를 갖는, 3개의 반응기에서 직렬로 수행된다. 수소화된 최종 생성물의 일부는 반응기에서의 발열성을 제어하도록, 올리고머화 단계 a)로 리사이클된다. 이러한 리사이클은 중량 당 새로운 올레핀 공급원료의 양의 3.5배를 나타낸다.

[0168] 올리고머화 단계의 마지막에서 얻어진 반응 유출물은 증류에 의해 4개의 커트로 분리된다:

[0169] 1) 반응하지 않은 공급원료를 포함하고 반응 유출물의 약 7.1 중량%에 대응하는 C4-커트, 상기 C4-커트는 올리고머화 단계로 완전히 리사이클됨(0.4 내지 0.6의 새로운 C4 올레핀 탄화수소 공급원료에 대한 C4-커트의 중량비에 대응함);

[0170] 2) 중간 분획물을 구성하고 반응 유출물의 약 31.4 중량%에 대응하는 C5-140℃ 커트, 상기 C5-140℃ 커트는 새로운 C4 올레핀 탄화수소 공급원료에 대한 C5-140℃ 커트의 중량 비가 2.0과 동일하도록 올리고머화 단계의 입구로 완전히 리사이클됨;

[0171] 3) 수소화를 위해 보내지는, 반응 유출물의 약 61.5 중량%에 대응하는, 140-300℃ 커트.

[0172] 올레핀 공급원료의 전환율은 90 중량% 이상이다.

[0173] 140-300℃ 커트의 수소화는 알루미늄 지지체 상에 니켈 촉매의 존재 하에, 0.5 h^{-1}의 HSV 및 50 NL/h의 수소 유량을 갖는 수소의 3.0MPa 하에서, 180℃에서 수행된다.

[0174] 수소화 후에 관찰되는 올레핀 함량은 매우 낮으며(브롬가 < 0.8 g/100 g), 이는 수소화도가 높음을 의미한다(99% 초과).

[0175] 그후, 수소화된 유출물은 증류 섹션으로 보내지고, 여기서 이는 3개의 커트로 분리된다:

[0176] - 초기 C4 올레핀 탄화수소 공급원료 중 올레핀의 중량에 대해 6 중량%의 수율로 140℃ 미만의 탑 증류점을 갖는 경질 가솔린 커트;

[0177] - C4 올레핀 탄화수소 공급 원료의 올레핀 중량에 대해 89 중량%의 수율로, 140℃-300℃의 증류 범위를 갖는 등유 커트; 및

[0178] - C4 올레핀 탄화수소 공급원료의 올레핀 중량에 대해 5 중량%에 대응하는 300+ 잔류물.

[0179] **예 3(본 발명에 따름)**

[0180] 예 1에 설명된 프로세스에 의해 처리된 것과 유사한 C4 올레핀 탄화수소 공급원료는 예 3에서 처리된다: 이는 24.8 중량%의 1-부텐, 75 중량%의 2-부텐 및 0.2 중량%의 n-부탄을 포함한다.

[0181] C4 올레핀계 탄화수소 공급원료는 예 1에 설명된 프로세스의 조건과 유사한 작동 조건 하에서 올리고머화된다. 그러나, 반응 유출물의 C5-140℃ 커트는 올리고머화 단계의 입구로 리사이클되지 않는다.

[0182] 올리고머화 단계의 마지막에서 얻어진 반응 유출물은 증류에 의해 3개의 커트로 분리된다:

[0183] 1) 반응하지 않은 공급원료를 포함하고 반응 유출물의 약 60.1 중량%에 대응하는 C4-커트, 상기 C4-커트는 리사이클 비가 0.5와 동일한 새로운 C4 올레핀 탄화수소 공급원료에 대한 C4-커트의 중량 비에 대응하도록 올리고머화 단계로 부분적으로 복귀됨;

[0184] 2) 중간 분획물을 구성하고 반응 유출물의 약 20.1 중량%에 대응하는 C5-140℃ 커트;

[0185] 3) 수소화를 위해 보내지는, 반응 유출물의 19.8 중량%에 대응하는 140+ 커트.

[0186] 공급원료에서 올레핀 C4 화합물의 전환율은 약 85 중량%이다. C4로의 올레핀 공급원료의 전환율(85 중량%)은 예 1에 설명된 프로세스로 얻어진 전환율(90 중량% 이상)보다 낮다.

[0187] 수소화 반응은 예 1과 동일한 조건에서 수행하였다.

[0188] 그후, 수소화된 유출물은 증류 섹션으로 보내지고, 여기서 이는 3개의 커트로 분리된다:

[0189] - 초기 C4 올레핀 탄화수소 공급 원료의 올레핀에 대해 40 중량%의 수율로 40℃ 미만의 탑 증류점을 갖는 경질 가솔린 커트 및;

[0190] - 초기 C4 올레핀 탄화수소 공급 원료의 올레핀에 대해 40 중량%의 수율로, 140℃-300℃의 증류 범위를 갖는 등유 커트.

[0191] 등유의 수율(40%)은 예 1에 설명된 프로세스로 얻은 것(86%)보다 낮다.

도면

도면1

