



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월27일  
(11) 등록번호 10-1176818  
(24) 등록일자 2012년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)  
*C10L 3/10* (2006.01) *C10G 45/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0100023

(22) 출원일자 2004년12월01일

심사청구일자 2009년11월30일

(65) 공개번호 10-2005-0053030

(43) 공개일자 2005년06월07일

(30) 우선권주장

03257554.0 2003년12월01일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

US6515033 B1

US20030135077 A1

JP10513501 A

JP2002501114 A

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 양경식

(54) 발명의 명칭 황을 포함하는 증기 분해 공급물의 제조 방법

### (57) 요 약

하기 단계를 수행함으로써 조 천연 가스로부터 황을 함유하는 증기 분해 공급물을 제조하는 방법:

(a) 천연 가스로부터 황을 함유하는 액체 필드(field) 응축물을 분획을 분리하는 단계;

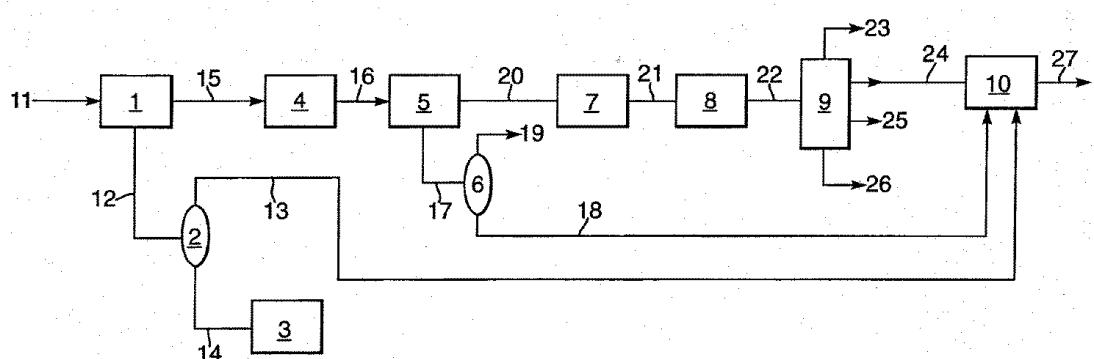
(b) 천연 가스로부터 3 개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 화합물을 포함하는 황 함유 분획을 추가로 분리하여 플랜트 응축물을 수득하는 단계;

(c) (b)단계에서 수득된 가스로부터 일산화탄소 및 수소와의 혼합물을 제조하는 단계;

(d) (c)단계로부터의 일산화탄소 및 수소를 이용하여 피셔-트롭쉬 반응을 수행함으로써 파라핀 생성물을 제조하는 단계, 및

(e) 파라핀 생성물 또는 상기 생성물의 일부를 (b)단계에서 수득된 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 화합물을 포함하는 황 함유 분획과 결합시킴으로써 50 내지 1000 ppm의 황을 함유하는 증기 분해 공급물을 수득하는 단계.

### 대 표 도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 단계를 수행함으로써 조 천연 가스로부터 황을 함유하는 증기 분해 공급물을 제조하는 방법:

- (a) 천연 가스로부터 황을 함유하는 액체 필드(field) 응축물 분획을 분리하는 단계;
- (b) 액체 필드 응축물 분획이 분리된 예비-정제된 천연 가스로부터 3 개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 화합물을 포함하는 황 함유 분획을 추가로 분리하여 플랜트(plant) 응축물 및 정제된 천연 가스를 수득하는 단계;
- (c) (b)단계에서 수득된 가스로부터 일산화탄소 및 수소와의 혼합물을 제조하는 단계;
- (d) (c)단계로부터의 일산화탄소 및 수소를 이용하여 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응을 수행함으로써 파라핀 생성물을 제조하는 단계, 및
- (e) 파라핀 생성물 또는 상기 생성물의 일부를 (b)단계에서 수득된 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 화합물을 포함하는 황 함유 분획과 결합시킴으로써 50 내지 1000 ppm의 황을 포함하는 증기 분해 공급물을 수득하는 단계.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, (b)단계가  $C_3$  및 고급 탄화수소가 액화하는 온도 및 압력조건까지 가스를 냉각시킴으로써 수행되는 방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 냉각이 액체 질소에 대한 간접 열 교환에 의해 수행되는 방법.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 액체 질소가 일산화탄소 및 수소의 혼합물을 제조하기 위하여 (c)단계에서 사용되는 정제된 산소를 얻기 위해 공기를 분리하는 경우에 수득되는 방법.

### 청구항 5

제 2 항에 있어서, (b)단계가 압력을 낮추고, 응축된  $C_3+$  탄화수소를 분리하고, (c)단계에서 합성 가스의 제조를 위해 가스를 이용하기 전에 압력 수준을 임의로 증가시킴으로써 수행되는 방법.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서, (b)단계에서 가스 압력을 50 바 초과에서 40 바 미만으로 저하시키는 방법.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 압력을 30 바 미만으로 저하시키는 방법.

### 청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중의 어느 한 항에 있어서, 액체 탄화수소의 분리 후, 가스의 압력을 50 내지 80 바의 수준까지 증가시키는 방법.

### 청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중의 어느 한 항에 있어서, 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 화합물을 포함하는 분획으로부터  $C_3$  및  $C_4$  탄화수소의 분획이 단리되고 (d)단계에서 제조된 생성물로부터 단리 LPG 생성물과 혼합되며 잔존  $C_5+$  탄화수소가 (e)단계에서 사용되는 방법.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 7 항 중의 어느 한 항에 있어서, (a)단계에서 단리 가스 펠드 응축물 또는 상기 가스 펠드 응축물의 일부를 (e)단계에서 수득된 생성물과 결합시키는 방법.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 7 항 중의 어느 한 항에 있어서, (d)단계에서 수득되고 (e)단계에서 사용되는 파라핀 생성물이 C<sub>5</sub>로부터 출발하는 90 중량% 이상의 화합물 및 204 °C에서 끓는 화합물까지를 포함하는 방법.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 7 항 중의 어느 한 항에 있어서, (e)단계에서 수득된 증기 분해 공급물의 황 함량이 50 초과인 방법.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 7 항 중의 어느 한 항에 있어서, (e)단계에서 수득된 증기 분해 공급물이 하기의 물성을 갖는 방법:

0.65 내지 0.74의 비중,

+20 이상의 칼라 세이볼트(Colour Saybolt),

1 부피% 미만의 불포화물,

65% 내지 100 부피%의 파라핀 함량,

0.5 미만의 iso-노르말 파라핀 비,

50 내지 650 ppm의 황 함량,

150 내지 204 °C의 최종 비등점, 및

37.8 °C에서 13 psi이하의 레이드 증기 압력(Reid Vapour Pressure).

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법에 의해 수득된 혼련물이 프로필렌, 에틸렌, 또는 프로필렌 및 에틸렌의 제조를 위한 증기 분해 공급물로서 사용되는 방법.

**명세서****발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

[0004] 본 발명은 피셔-트롭슈 방법(Fischer-Tropsch process)에 의해 수득된 파라핀 공급물과, 천연 가스와는 다른 원천으로부터 황을 함유하는 공급물을 결합시킴으로써 천연가스로부터 황을 함유하는 증기 분해 공급물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0005] 증기 분해 공정의 기술분야에서 코크 생성(coke formation)을 감소시키기 위해 공급물에 황을 첨가하는 것은 당업자에게 익히 공지되어 있다. 증기 분해로(steam cracker furnace) 튜브에서의 코크 형성은 주로 두 기작, 즉 열분해 반응 및 촉매 탈수소화 반응을 통해서 형성된다. 낮은 작업 압력을 사용하고, 30% 내지 60% 정도의 높은 증기-대-탄화수소 비를 갖고, 튜브 금속 온도 초과 및 증발되지 않은 원료의 고온 구역(high temperature zone)으로의 인입 가능성을 꾀함으로써 열분해 반응이 최소화된다. 2100 °F 까지의 높은 튜브 금속 온도를 유지하기 위하여, 높은 함량의 니켈 및 크롬, 예를 들어 35% 니켈 및 25% 크롬을 함유하는 합금이 사용된다. 이러한 금속들은 탈수소화 반응을 촉진시키기 때문에 부동태화(passivated)를 필요로 한다. 황화 처리는 부동태화를 위한 전형적인 방법이다. 증기 분해 장치에 있어서 코크 제거 작업 직후

에 코크 방지제를 주입하는 것은 흔한 예이다. 이것은 튜브벽 금속의 촉매 활성이 최상일 때이다. 탄화수소 공급물이 증기 분해로에 주입되기 전, DMS 또는 DMDS를 코일에 증기와 함께 주입하여 황화물 막을 형성시킨다. 전형적인 액체 공급물에 있어서, 공급물 내의 황 함량은 보통 실제 증기 분해 공정 동안의 황화물 수준을 유지하는 데에 충분하다. 황이 공급물 내에 이미 충분치 않다면 추가될 수 있다. 이러한 경우에, 대략 20 ppm 내지 100 ppm의 황이 첨가되어 코크 및 CO 생성을 최소화한다.

[0006] 증기 분해 공급물로서 피셔-트롭쉬 방법에서 수득된 나프타 파라핀 생성물을 사용하는 것 또한 익히 공지되어 있다. 예를 들어, "The Markets for Shell Middle Distillate Synthesis Products", Presentation of Peter J.A. Tijm, Shell International Gas Ltd., Alternative Energy '95, Vancouver, Canada, May 2-4, 1995 on page 5에서, SMDS 나프타, 즉 쉘(Shell) MDS 공정의 피셔-트롭쉬 유도된 나프타 분획이 증기 분해 공급물로서 예를 들어 싱가폴에서 사용되고 있음을 언급하고 있다.

[0007] 피셔-트롭쉬 유도된 생성물은 거의 검출될 수 없는 수준의 황을 함유하기 때문에, 황이 증기 분해 공급물로서 사용될 수 있기 전에 이 공급물에 추가되어야 할 것이다. 이는 디메틸 디설파이드(DMDS)와 같은 황 첨가제를 첨가함으로써 또는 피셔-트롭쉬 원료와 'Preliminary Survey on GTL Business Based on SMDS technology', June 2001, Japan External Trade Organization (JETRO), section 6.2.3.에 상세히 기술된 바와 같은 높은 황 함량 물질을 배합함으로써 수행될 수 있다.

[0008] 증기 분해 공정에서 피셔-트롭쉬 유도된 원료에 황을 첨가하는 것은 또한 보다 최근의 특허 문헌 US-A-2003/0135077에 기술되어 있다. 상기 문헌은 원거리 위치에서의 저유황 피셔-트롭쉬 유도된 나프타의 제조에 대해서 기술하고 있는데, 이는 상기 생성물을 증기 분해 위치에 이동시키고 상기 나프타가 증기 분해 원료로 사용되기 이전에 황 화합물을 나프타에 첨가하는 제조 방법이다.

[0009] WO-A-9937736은 조 천연 가스로부터 분리된 필드 응축물을 수화처리하여 황 수준을 감소시키는 공정을 개시하고 있다. 이 문헌에 따르면 이를 연료로서 또는 다른 탄화수소와의 배합용으로, 그리고 화학 공정용 원재료로서 사용하기 위해 황이 제거될 필요가 있다.

[0010] WO-A-9937736에 따른 공정의 단점은 추가적으로 수화처리 단위가 필요하다는 점이다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0011] 본 발명의 목적은 천연 가스로부터 황을 포함하는 증기 분해 공급물을 제조하는 것이다.

[0012] 상기 목적은 하기의 방법에 의해 달성된다.

[0013] 조 천연 가스로부터 황을 포함하는 증기 분해 공급물을 제조하는 방법은 하기 단계를 수행함으로써 달성된다.

[0014] (a) 천연 가스로부터 황을 함유하는 액체 필드 응축물 분획을 분리하는 단계;

[0015] (b) 천연 가스로부터 3 개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 화합물을 포함하는 황 함유 분획을 추가로 분리하여 플랜트(plant) 응축물을 수득하는 단계;

[0016] (c) (b) 단계에서 수득된 가스로부터 일산화탄소 및 수소와의 혼합물을 제조하는 단계;

[0017] (d) (c) 단계로부터의 일산화탄소 및 수소를 이용하여 피셔-트롭쉬 반응을 수행함으로써 파라핀 생성물을 제조하는 단계, 및

[0018] (e) 파라핀 생성물 또는 상기 생성물의 일부를 (b) 단계에서 수득된 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 화합물을 포함하는 황 함유 분획과 결합시킴으로써 황을 포함하는 증기 분해 공급물을 수득하는 단계.

[0019] 출원인은 본 발명에 따른 방법에서 천연 가스로부터 분리되어 수득된 C<sub>3+</sub> 화합물의 일부가 피셔-트롭쉬 방법에서 수득된 파라핀 생성물과 유리하게 결합될 수 있음을 발견하였다. 출원인은 이러한 스트림이 증기 분해 공급물의 부피 및 이의 황 함량에 영향을 줄 수 있어, 따라서 상술하는 명세서에 적합한 직접 사용할 수 있는 우수한 증기 분해 원료를 제조할 수 있다는 것을 발견하였다. 이는 피셔-트롭쉬 공정의 제조 필드에서의 탱크 설비를 절약하고 두 별개의 생성물 대신에 하나의 생성물을 해외의 고객에게 운송할 수 있다는 잇점이 있다.

### 발명의 구성 및 작용

[0020] (a) 단계는 익히 공지된 공정에 의해 수행될 수 있다. 보통 천연 가스는 지하동 샘(subterranean wells)으로

부터 수득된다. 1 내지 5개의 탄소수의 기체 탄화수소는 전형적으로 가스가 표면, 예를 들어 소위 슬러그 캐처(slug catcher)에 도달한 후에 C<sub>5</sub>+ 탄화수소로부터 분리된다. 이렇게 수득된 액체 생성물은 또한 필드 응축물로 지칭되며 아주 높은 황 수준, 예를 들어 1500ppm 초과 및 1900ppm 초과의 황 수준을 가질 수 있다. 전형적인 저급 황 수준은 1000 ppm 이다. 필드 응축물이 분리된 천연 가스는 예비정제 천연 가스로 불릴 것이다.

[0021]

(a) 단계에서 수득된 상기 액체 응축물은 생성물의 대부분이 동시에 300°C 미만에서 끓는 반면에, 300°C 초과의 아주 높은 비등점을 가질 수 있다. 바람직하게는 예를 들어 섬광 단계 또는 종류 단계에 의해 고비등 분획과 황 화합물을 포함하는 저비등 분획으로 나누고, 중기 분해 공급물로서 사용에 맞는 비등 범위에 적합하게 한다. 이 분획은 중기 분해 공급물의 제조에 있어서 (e) 단계에서 추가적인 배합 성분으로서 본 발명의 바람직한 구현예에서 사용되기 위해 추가적인 탈황 처리를 필요로 하지 않는다. 바람직하게는 필드 응축물로부터 단리된 이 저비등 분획은 120 내지 230°C, 보다 바람직하게는 140 내지 215°C의 최종 비등점을 갖는다. 초기 비등점은 액체 필드 응축물에 여전히 존재하는 C<sub>5</sub> 탄화수소와 일치한다. 저비등 분획의 최종 비등점은 필드 응축물의 황 함량, (b) 및 (a) 단계에서 수득된 분획들의 배합 비율 및 (e) 단계에서의 피셔-트롭쉬 생성물 및 생성 혼합물의 목적하는 황 수준에 따라 다를 수 있다. 최적의 작업 환경은 통상의 기술을 사용하여 결정될 수 있다. 황 화합물 및 유기산이 풍부한 더 높은 비등 분획은, 추가로 소위 국소 응축물 정제의 과정을 거칠 수 있다. 저비등 분획은 바람직하게는 200 내지 6000 ppm의 황을 포함한다.

[0022]

(b) 단계 수행 이전에 여러 가능한 기술에 의해 (a) 단계에서 수득된 예비 정제된 천연 가스로부터 대부분의 황을 분리한다. 바람직하게는 황을 소위 흡수성형(absorbent type) 공정에 의해 천연 가스로부터 제거한다. 이러한 익히 공지된 방법은 천연 가스를 물리적 및 화학적 흡수제를 포함하는 액체 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 이러한 방법에서 가스 혼합물은 초대기압에서 물리적 흡수제 및 화학적 흡수제를 포함하는 두 가지 다른 액체 혼합물과의 연속적인 두 단계로 처리된다. 전형적인 화학적 흡수제로는 3급 아민, 특히 하나 이상의 히드록시알킬기를 포함하는 3급 아민을 들 수 있다. 트리에탄올 아민, 디에틸 에탄올 아민(DEMEA), 및 메틸 디에탄올 아민(MDEA)이 아주 적절하다. 전형적인 물리적 흡수제로는 프로필렌 카르보네이트 N-메틸 피롤리돈, 디메틸 포름아미드, 폴리에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸 에테르 및 셀폴란이 아주 적절하다. 이러한 공정의 예들이 US-A-4372925 및 Gas Purification, 5th ed./Arthur Kohl and Richard Nielsen, 1997, Gulf Publishing Company, ISBN 0-88415-220-0 Chapter 1과 같은 텍스트에 상세히 기술되어 있다.

[0023]

(b) 단계에서 가스의 합성 가스로의 전환 이전에 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 화합물을 천연 가스로부터 분리한다. 바람직하게 분리는 가스를 이러한 탄화수소들이 액화할 수 있는 온도 및 압력 조건으로 냉각시킴으로써 수행된다. 그 다음 액체 생성물을 용이하게 기체로부터 분리시킬 수 있다. 냉각은 바람직하게 액체 질소에 대한 간접적인 열 교환에 의해 수행될 수 있다. 액체 질소는 바람직하게는 (c) 단계에서의 사용을 위한 정제된 산소를 수득하기 위해 공기를 분리할 때 수득되는 초과 질소일 수 있다. 보다 바람직한 방법은 압력을 낮추거나, 응축된 C<sub>3</sub>+ 탄화수소를 분리하거나, 가스를 이용하여 합성 가스를 제조하기 전에 압력을 수준을 임의로 증가시키는 것이 있다. 바람직하게는 가스 압력은 50 바(bar)를 초과하는 압력에서 40 바 미만의 압력, 바람직하게는 30 바 미만까지 저하된다. 액체 탄화수소의 분리 후, 가스의 압력은 50 바초과, 바람직하게는 50 내지 80 바 수준까지 증가한다. 따라서 수득된 C<sub>3</sub> 및 C<sub>4</sub> 탄화수소는

(d) 단계에서 제조된 생성물로부터 단리된 LPG 생성물과 배합될 수 있다.

[0024]

피셔-트롭쉬 반응에서 사용되는 합성 가스는 부분 산화 및/또는 증기/메탄 재편성(reforming)에 의해 (a) 단계에서 수득된 가스로부터 (c) 단계에서 제조된다.

[0025]

합성 가스에서의 H<sub>2</sub>/CO 비를 조절하기 위해, 이산화탄소 및/또는 증기가 부분 산화 공정에 주입될 수 있다. 합성 가스의 H<sub>2</sub>/CO 비는 적절하게 1.3 내지 2.3, 바람직하게는 1.6 내지 2.1 이다. 필요하다면, 추가로 (적은) 함량으로 수소를 증기/메탄 재편성에 의해, 바람직하게는 수 기체 전이 반응(water gas shift reaction)과의 조합에 의해 첨가할 수 있다. 추가된 수소는 또한 다른 공정, 예를 들어 수소분해에 사용될 수 있다.

[0026]

또 다른 구현예에서 촉매 산화 단계에서 수득된 합성 가스의 H<sub>2</sub>/CO 비는 합성 가스로부터 수소를 제거함으로써 감소될 수 있다. 이는 압력 변화 흡착(pressure swing adsorption) 또는 저온법과 같은 통상적인 기술에 의해 행해질 수 있다. 바람직한 선택은 막 기술에 기초한 분리이다. 수소의 일부는 피셔-트롭쉬 반응

에서 특히 가장 무거운 탄화수소 분획의 수소분해 단계에 사용될 수 있다.

[0027] 상기에 기술된 것과 같은 방법으로 수득된 합성 가스는, 통상 900 내지 1400 °C의 온도를 갖고, 100 내지 500 °C, 적절하게는 150 내지 450 °C, 바람직하게는 300 내지 400 °C의 온도까지 냉각되며, 바람직하게는 동력의 동시 발생, 예를 들어 증기 형태 하에서 냉각된다. 또한 40 내지 130 °C, 바람직하게는 50 내지 100 °C까지의 냉각은, 통상적인 열 교환기, 특히 연관식(tubular) 열 교환기에서 행해진다. 합성 가스에서 불순물을 제거하기 위해서는, 가드 베드(guard bed)가 사용될 수 있다. 특히 HCN 및/또는 NH<sub>3</sub>의 모든 미량을 제거하기 위해서 특정 촉매들이 사용될 수 있다. (c) 단계에서 사용되는 가스에 여전히 존재할 수 있는 미량의 황은 철 및/또는 아연 산화물을 이용한 흡착 공정에 의해 제거될 수 있다.

[0028] 주로 수소, 일산화탄소 및 선택적으로 질소를 포함하는 정제된 기체 혼합물은, 보통 액체 탄화수소가 형성되는 촉매 전환 단계에서 적절한 촉매와 접촉시킨다.

[0029] (d) 단계에서 수소 및 일산화탄소를 포함하는 혼합물의 탄화수소로의 촉매적 전환에 사용되는 촉매는 당업계에 공지되어 있고 통상 피셔-트롭쉬 촉매로서 불린다. 이 공정에 사용되는 촉매들은 주로, 촉매 활성 성분으로서, 원소 주기율표의 VII족의 금속들을 포함한다. 특히 촉매 활성 금속은 루테늄, 철, 코발트 및 니켈을 포함한다. 코발트는 제조될 수 있는 무거운 피셔-트롭쉬 탄화수소의 관점에서 바람직한 촉매 활성 금속이다. 이전에 기술한 바와 같이, 바람직한 탄화수소성 원료는 천연 가스 또는 수반 가스(associated gas)이다. 이러한 공급물은 통상 H<sub>2</sub>/CO 비가 약 2인 합성 가스를 초래하며, 코발트는 이러한 타입의 촉매의 사용자 비가 또한 약 2인 아주 좋은 피셔-트롭쉬 촉매이다.

[0030] 촉매 활성 금속은 바람직하게는 다공성 담체상에 지지된다. 다공성 담체는 임의의 적절한 내화성 금속 산화물 또는 실리케이트 또는 당업계에 공지된 이의 조합으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 다공성 담체의 특정한 예로서는 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 세리아, 갈리아 및 이들의 혼합물을 포함하며, 특히 실리카, 알루미나 및 티타니아이다.

[0031] 담체 상의 촉매 활성 금속의 함량은 바람직하게는 100 pbw의 담체 물질당 3 내지 300 pbw, 보다 바람직하게는 10 내지 80 pbw, 특히 20 내지 60 pbw 범위이다.

[0032] 필요하다면, 촉매는 또한 촉진제로서 하나 이상의 금속 또는 금속 산화물을 포함할 수 있다. 적절한 금속 산화물 촉진제는 원소 주기율표의 IIA족, IIIB족, IVB족, VB족 및 VIB족, 또는 액티나이드 및 란탄계열로부터 선택될 수 있다. 특히, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 스칸듐, 이트륨, 란타늄, 세륨, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 토륨, 우라늄, 바나듐, 크롬 및 망간의 산화물이 아주 적절한 촉진제이다. 본 발명에서 왁스 제조용으로 사용되는 촉매로서 특히 바람직한 금속 산화물 촉진제는 망간 및 지르코늄 산화물이다. 적절한 금속 촉진제는 원소 주기율표의 VIIIB족 또는 VIII족으로부터 선택될 수 있다. 레늄 및 VIII족의 귀금속들이 특히 적절하며, 백금 및 팔라듐이 특히 바람직하다. 촉매 내에 존재하는 촉진제의 함량은 적절하게는 담체 100 pbw당 0.01 내지 100 pbw, 바람직하게는 0.1 내지 40, 보다 바람직하게는 1 내지 20 pbw이다. 가장 바람직한 촉진제는 바나듐, 망간, 레늄, 지르코늄 및 백금으로부터 선택된다.

[0033] 촉매 활성 금속 및 촉진제는, 존재하면, 함입(impregnation), 혼련 및 압출과 같은 임의의 적절한 처리에 의해 담체 물질 상에 침지할 수 있다. 금속의 침지 후에, 적절하다면, 담체 물질 상의 촉진제, 로드된 담체는 일반적으로 소성화(calcination)시킨다. 소성화 처리의 효과는 결정수를 제거하고, 휘발성 분해 생성물을 분해하고, 유기 및 무기 화합물을 이들 각각의 산화물로 전환시키는 것이다. 소성화 후, 생성 촉매는 촉매를 보통 약 200 내지 350 °C의 온도에서 수소 또는 수소-함유 가스와 접촉시켜 활성화시킬 수 있다.

피셔-트롭쉬 촉매 제조의 다른 공정으로서는 종종 압출을 수반하는 혼련/멀링(mulling), 건조/소성화 및 활성화를 포함한다.

[0034] 촉매 전환 공정은 당업계에 공지된 통상적인 합성 조건 하에서 수행될 수 있다. 보통, 촉매 전환은 150 내지 300 °C, 바람직하게는 180 내지 260 °C의 온도 범위에서 효과적일 수 있다. 촉매 전환 공정을 위한 전형적인 전체 압력은 1 내지 200 바 절대압력, 보다 바람직하게는 10 내지 70 바 절대압력이다. 촉매 전환 공정에서는 특히 75 중량%의 C<sub>5</sub>+, 바람직하게는 85 중량% 이상의 C<sub>5</sub>+ 탄화수소가 형성된다. 촉매 및 전환 조건에 따라서, 헤비 왁스(heavy wax, C<sub>20</sub>+)의 함량은 60 중량%까지, 때로 70 중량%까지, 그리고 때로는 85 중량%까지 될 수 있다. 바람직하게는 코발트 촉매가 사용되고, 낮은 H<sub>2</sub>/CO 비가 사용되고(특히 1.7, 또는 더 낮게도 사용됨), 낮은 온도가 사용되며(190-240 °C), 이는 선택적으로 높은 압력과 함께 사용

한다. 코크 형성을 피하기 위해서는, 0.3 이상의  $H_2/CO$  비를 사용하는 것이 바람직하다. 20 개 이상의 탄소 원자를 갖는 수득된 생성물에 대한 ASF-알파 값(Anderson-Schulz-Flory chain growth factor)이 0.925 이상, 바람직하게는 0.935 이상, 보다 바람직하게는 0.945 이상, 특히 보다 바람직하게는 0.955 이상인 조건 하에서 피셔-트롭쉬 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 피셔-트롭쉬 탄화수소 스트림은 40 중량%  $C_{30+}$ , 바람직하게는 50 중량%, 보다 바람직하게는 55 중량%를 포함하고,  $C_{60+}/C_{30+}$ 의 중량비는 0.35 이상, 바람직하게는 0.45, 보다 바람직하게는 0.55이다.

[0035] 바람직하게는, 피셔-트롭쉬 촉매가 사용되어, 실질적인 파라핀 정량, 보다 바람직하게는 실질적인 비분지형 파라핀이 수득된다. 이러한 목적을 위해 가장 적절한 촉매는 코발트-함유 피셔-트롭쉬 촉매이다. 이러한 촉매들은 문헌에 기술되어 있다. 예를 들어 AU 698392 및 WO-A-9934917 참조.

[0036] 피셔-트롭쉬 공정은 슬러리(slurry) FT 공정 또는 고정층 FT 공정, 특히 다중 연관식 고정층일 수 있다.

[0037] 파라핀 생성물은 증류에 의해 직접적으로 (d)단계에서 수득된 생성물로부터 단리될 수 있다. 바람직하게는 이러한 분획은 증기 분해 공급물로서 사용되는 생성 혼련물의 물성에 부정적인 영향을 줄 수 있는 올레핀 및 산소화 화합물을 제거하기 위해 먼저 수소화된다. 파라핀 생성물은 또한 (d)단계에서 수득된 생성물의 전부 또는 일부 상에서 수행되는 수소분해 단계의 폐기물로부터 단리될 수 있다. 이러한 파라핀 생성물은 iso-파라핀을 보다 많은 함량으로 포함할 것이다. 바람직하게는 파라핀 생성물 중의 파라핀의 iso 대 노르말비는 0.5 미만, 바람직하게는 0.3 미만이다.

[0038] 파라핀 생성물은 370 °C에서 끓는 화합물에 대해 바람직하게는 90 중량% 이상의  $C_5$ 를 포함한다. 보다 바람직하게는 파라핀 생성물은 나프타 범위에서 끓고, 바람직하게는  $C_5$ 로부터 출발하는 90 중량% 이상의 화합물부터 및 204 °C에서 끓는 화합물까지를 포함한다.

[0039] 파라핀 생성물은 (b)단계에서 수득된  $C_3$  플러스 분획 또는  $C_5$  플러스 분획과 (e)단계에서 결합한다. 단계 (b) 생성물에 대한 단계(d)의 중량비는 바람직하게는 30:1 내지 5:1이다. 생성 혼련물은 바람직하게는 하기의 물성을 갖는다:

[0040] 0.65 내지 0.74의 비중,

[0041] +20 이상의 칼라 세이볼트(Colour Saybolt),

[0042] 1 부피% 미만의 불포화물,

[0043] 65% 내지 100 부피%의 파라핀 함량,

[0044] 0.5 미만의 iso-노르말 파라핀 비,

[0045] 50 내지 650 ppm, 바람직하게는 100 내지 650 ppm의 황 함량,

[0046] 150 내지 204 °C의 최종 비등점, 및

[0047] 37.8 °C에서 13 psi이하의 레이드 증기 압력(Reid Vapour Pressure).

[0048] 본 발명은 또한 저급 올레핀, 특히 프로필렌 및/또는 에틸렌을 제조하기 위한, 증기 분해 공급물로서의 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 혼련물의 용도에 관한 것이다.

### 발명의 효과

[0049] 이상에서 본 바와 같이, 본 발명을 이용하면 우수한 증기 분해 원료를 생산할 수 있어 피셔-트롭쉬 공정의 제조 설비를 절약할 수 있고, 제조시 두개의 생성물을 하나로 할 수 있어 운송에의 잇점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 본 발명에 따른 방법을 나타낸 것이다. 황화물을 포함한 천연 가스(11)로부터 필드(field) 응축물(12)이 슬러그 캐처(1)에서 분리된다. 필드 응축물(12)은 분리기(2)에서 저비등 분획(13)과 고비등 분획(14)으로 분리된다. 분획(14)는 선택적 응축물 정제를 거친다. 황은 천연 가스(15)로부터 설피놀 단위(4)에서 제거되어, 응축물에는 황이 감소한다.  $C_3+$  탄화수소(17)는 분리기 단위(5)에서 황이 부족한 가스(16)로부터 분리된다. 탄화수소(17)는 증류 단위(6)에 의하여  $C_3$  및  $C_4$  스트림(stream)(19)과 주로  $C_5+$

탄화수소를 포함하는 스트림(18)으로 나뉜다.

## 작제

[0003] 정제된 가스(20)는 합성 가스 제조 단위(7)에서 사용되어 합성 가스(21)를 수득한다. 이 합성 가스(21)는  
파라핀 생성물(22)이 수득되는 피셔-트롭쉬 반응 단계(8)에서 공급물로서 사용된다. 이 생성물은 나프타  
분획(24)의 끓는점보다 낮거나(분획 23) 높은(분획 25 및 26) 여러 분획으로 분리된다. 이 나프타 분획  
(24)은 혼합 단위(10)에서 분획들(13 및 18)과 혼합되어 본 발명에 따른 증기 분해 공급물(27)을 수득한다.

도면

## 도면1

