(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0121740
(43) 공개일자 2024년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 45/58 (2006.01) *C10G 3/00* (2006.01)
C10G 7/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 45/58 (2013.01)
C10G 3/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7018859
(22) 출원일자(국제) 2022년12월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월05일
(86) 국제출원번호 PCT/FI2022/050806
(87) 국제공개번호 WO 2023/111391
국제공개일자 2023년06월22일
(30) 우선권주장
20216296 2021년12월17일 핀란드(FI)

(71) 출원인
네스테 오와이제이
핀랜드, 에스푸 에프아이-02150, 케일라란타 21
(72) 발명자
선티오, 빌레
핀란드, 06101 포르보, 사서함 310, 씨/오 네스테 오와이제이/아이피알
시폰테스 헤레라, 빅터
핀란드, 06101 포르보, 사서함 310, 씨/오 네스테 오와이제이/아이피알
(74) 대리인
박경재

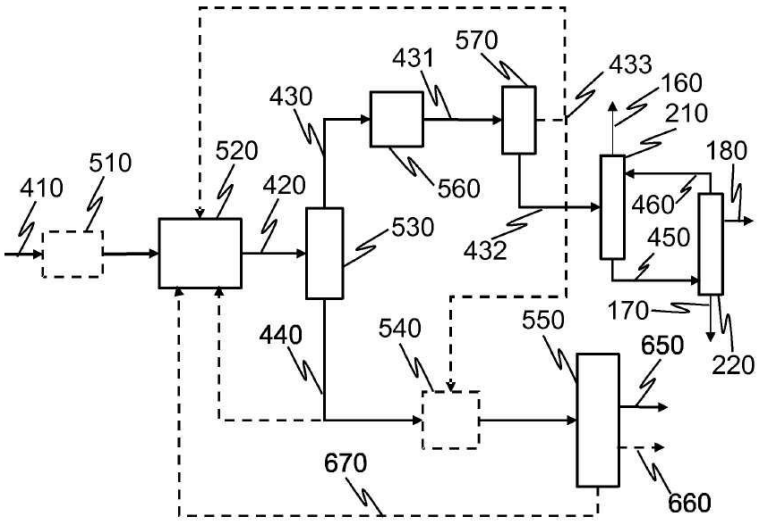
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **프로판을 포함하는 기체 조성물의 처리 방법**

(57) 요 약

기체 조성물을 처리하는 방법이 본 명세서에 개시되어 있다. 이 방법은 H_2, 메탄, 에탄, 프로판, 및 C4 이상의 탄소수를 갖는 탄화수소를 포함하는 기체 조성물을 열 결합 증류 시스템에서 증류시켜서 프로판 조성물을 회수하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C10G 7/00 (2022.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기체 조성물을 처리하는 방법으로서,

(i) H_2, 메탄, 에탄, 프로판, 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 기체 조성물을 제공하는 단계 - H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소의 총량은, 상기 기체 조성물의 총 중량의 80 중량% 이상, 바람직하게는 85 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상임 - ; 및

(ii) n개의 증류 컬럼(distillation columns), 적어도 1개 내지 최대 n-1개의 응축기(들) 및 적어도 1개 내지 최대 n-1개의 리보일러(들)를 포함하는 열 결합 증류 시스템(thermally coupled distillation system)에서, 프로판 조성물을 회수하도록 상기 기체 조성물을 증류시키는 단계 - 상기 n은 2 이상의 정수임 - ;

를 포함하는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열 결합 증류 시스템은: 리보일러와 연결되지 않고 응축기와 연결되는 적어도 하나의 제1 증류 칼럼과, 응축기와 연결되지 않고 리보일러와 연결되는 제2 증류 칼럼을 포함하고,

상기 기체 조성물은 상기 제1 증류 컬럼에 공급되고, 상기 프로판 조성물은 상기 제2 증류 컬럼으로부터 회수되는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

액체 공급물 및 액체 환류물(reflux)이 상기 열 결합 증류 시스템의 상기 제1 증류 컬럼으로부터 상기 제2 증류 컬럼으로 제공되고,

증기 공급물 및 증기 비등물(boilup)이 상기 열 결합 증류 시스템의 상기 제2 증류 컬럼으로부터 상기 제1 증류 컬럼으로 제공되는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

제1 컬럼 바닥물(bottom)은, 상기 제2 컬럼의 바닥 섹션에 대한 액체 공급물로 제공되고,

제2 컬럼 오버헤드(overhead)는, 상기 제1 칼럼의 상부 섹션에 대한 증기 공급물로 제공되고,

상기 액체 환류물은, 상기 증기 공급물의 유입구 아래에 있는, 상기 제1 컬럼의 상부 섹션으로부터 상기 제2 컬럼의 상부 섹션으로 제공되고,

상기 증기 비등물은, 상기 액체 공급물의 유입구 위에 있는, 상기 제2 컬럼의 바닥 섹션으로부터 상기 제1 칼럼의 바닥 섹션으로 제공되는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열 결합 증류 시스템의 제1 증류 칼럼은, H_2, 메탄, 및 에탄과 같은, 프로판보다 경질인 화합물들을 분리하도록 구성되고,

상기 열 결합 증류 시스템의 제2 증류 칼럼은, 탄소수가 C4 이상인 탄화수소와 같은, 프로판보다 중질인 화합물

들을 분리하도록 구성되는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기체 조성물의 프로판에 대한 탄소수 4개 이상의 탄화수소의 함량 비율은: 0.05 이상, 바람직하게는 0.05 내지 0.40, 더 바람직하게는 0.07 내지 0.35, 더욱 더 바람직하게는 0.09 내지 0.30, 가장 바람직하게는 0.10 내지 0.20의 범위 내에 있는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기체 조성물은, C5 이상의 탄소수를 갖는 탄화수소를 포함하고, 상기 기체 조성물의 프로판에 대한 C5 이상의 탄소수를 갖는 탄화수소의 함량 비율은: 0.01 이상, 바람직하게는 0.01 내지 0.35, 더 바람직하게는 0.02 내지 0.30, 더욱 더 바람직하게는 0.03 내지 0.25, 가장 바람직하게는 0.04 내지 0.15 범위 내에 있는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기체 조성물은, 상기 기체 조성물의 총 중량을 기준으로: 최대 18.5 중량%, 바람직하게는 최대 18.0 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 17.0 중량%, 더욱 더 바람직하게는 최대 16.0 중량%, 가장 바람직하게는 최대 10.5 중량%, 및/또는 5.0 중량% 이상, 바람직하게는 7.0 중량% 이상, 더 바람직하게는 9.0 중량% 이상, 가령 5.0 내지 18.5 중량%, 또는 7.0 내지 17.0 중량%, 또는 9.0 내지 16.0 중량%의 C4 이상의 탄소수를 갖는 탄화수소를 포함하거나; 및/또는

상기 기체 조성물은, 상기 기체 조성물의 총 중량을 기준으로: 최대 15.0 중량%, 바람직하게는 최대 10.0 중량%, 더 바람직하게는 최대 8.0 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 최대 6.0 중량%, 및/또는 1.5 중량% 이상, 바람직하게는 2.0 중량% 이상, 보다 바람직하게는 3.0 중량% 이상, 가령 1.5 내지 15.0 중량%, 또는 2.0 내지 10.0 중량%, 또는 3.0 내지 8.0 중량%의 C5 이상의 탄소수를 갖는 탄화수소를 포함하는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기체 조성물은, 상기 기체 조성물의 총 중량을 기준으로: 60 중량% 이상, 바람직하게는 65 중량% 이상, 더 바람직하게는 70 중량% 이상, 가령 60 내지 85 중량%, 또는 70 내지 75 중량%의 프로판을 포함하는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기체 조성물은, 상기 기체 조성물의 총 중량을 기준으로: 최대 35 중량%, 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 25 중량%의 가령 H_2, 메탄 및 에탄과 같은 프로판보다 경질인 화합물들, 및/또는 1 내지 10중량%, 바람직하게는 2 내지 9 중량%, 더 바람직하게는 3 내지 8 중량%의 H_2를 포함하는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 프로판 조성물은, 상기 프로판 조성물의 총 중량을 기준으로: 95 중량% 이상, 바람직하게는 96 중량% 이상의 프로판과, 최대 5.0 중량%, 바람직하게는 최대 3.0 중량%의 C4 이상의 탄소수를 갖는 탄화수소와, 최대 0.20 중량%, 바람직하게는 최대 0.18 중량%, 더 바람직하게는 최대 0.13 중량%의 C5 이상의 탄소수를 갖는 탄화수소를 포함하는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기체 조성물은, 상기 기체 조성물의 탄소의 총 중량(TC)을 기준으로: 50 중량% 이상, 바람직하게는 75 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 95 중량% 이상의 생체 탄소 함량을 갖거나, 및/또는

상기 프로판 조성물은, 상기 프로판 조성물의 탄소의 총 중량(TC)을 기준으로: 50 중량% 이상, 바람직하게는 75 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 95 중량% 이상의 생체 탄소 함량을 갖는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열 결합 증류 시스템은: 1500 kPa 초과, 바람직하게는 1900 kPa 초과, 가령 1500 kPa 내지 5000 kPa, 또는 1900 kPa 내지 4500 kPa, 또는 2400 kPa 내지 3900 kPa 범위 내의 압력으로 작동되거나, 및/또는 -70℃ 초과, 바람직하게는 -70℃ 내지 250℃ 범위 내, 더 바람직하게는 -70℃ 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 -70℃ 내지 180℃ 범위 내의 온도에서 작동되는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 증류 컬럼과 응축기의 조합은: 1500 kPa 내지 5000 kPa, 또는 1900 kPa 내지 4500 kPa, 또는 2400 kPa 내지 3900 kPa 범위 내의 압력과, -70℃ 내지 120℃, 바람직하게는 -70℃ 내지 100℃ 범위의 내의 온도에서 작동되는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 증류 칼럼과 리보일러의 조합의 최저 압력은, 상기 제1 증류 칼럼과 응축기의 조합의 최고 압력보다 높고,

상기 제2 증류 칼럼과 리보일러의 조합의 최저 압력은, 상기 제1 증류 칼럼과 응축기의 조합의 최고 압력보다, 바람직하게는 20 kPa 내지 150 kPa 더 높고, 더 바람직하게는 30 kPa 내지 120 kPa 더 높은, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 증류 칼럼과 응축기 조합의 최저 온도는 0℃ 미만이고,

상기 제2 증류 칼럼과 리보일러 조합의 최고 온도는, 상기 제1 증류 칼럼과 응축기의 조합의 최고 온도보다 바람직하게는 30℃ 내지 150℃ 더 높으며, 더욱 바람직하게는 50℃ 내지 120℃ 더 높으며,

바람직하게는, 상기 제2 증류 칼럼과 리보일러의 조합의 최저 온도는 최대, 상기 제1 증류 칼럼과 응축기의 조합의 최고 온도만큼 높은 온도인, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

(i) 기체 조성물을 제공하는 단계는, 수소처리 유출물을 기체-액체 분리하여 적어도 하나의 기체 스트림을 획득하는 단계와, 상기 기체 스트림을 전처리하여 상기 기체 조성물을 획득하는 단계를 포함하는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

(i) 기체 조성물을 제공하는 단계는:

식물성 오일, 동물성 지방, 미생물 오일, 원유, 열적 및/또는 효소적으로 액화된 유기 폐기물과 잔여물, 가령 바이오매스 폐기물과 잔여물, 도시 고형 폐기물 및/또는 폐플라스틱, 또는 이들의 조합을 포함하는 수소처리 공급물을, 선택적으로 탄화수소 희석제와 함께, 수소화탈산소화, 수소화분해, 수소이성질체화, 수소열분해, 수소탈황화, 수소탈질소화, 수소탈할로겐화, 수소탈방향족화, 수소탈금속화 및/또는 수소화를 포함하는 촉매적 수소처리하여 수소처리 유출물을 획득하는 단계와;

상기 수소처리 유출물을 기체-액체 분리하여 적어도 하나의 기체 스트림을 획득하는 단계, 및

상기 기체 스트림을 전처리하여 상기 기체 조성물을 획득하는 단계를 포함하는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

(i) 기체 조성물을 제공하는 단계는:

식물성 오일, 동물성 지방 및/또는 미생물 오일을 포함하는 수소처리 공급물을, 선택적으로 탄화수소 희석제와 함께, 황화 HDO 촉매를 사용하여 적어도 수소탈산소화(hydrodeoxygenation)를 포함하는 촉매적 수소처리하여, 수소처리 유출물을 획득하는 단계;

상기 수소처리 유출물을 기체-액체 분리하여, H_2, H_2S, CO, CO_2, H_2O, 메탄, 에탄, 프로판, 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 적어도 하나의 기체 스트림과, C6-C30 탄화수소를 포함하는 액체 수소처리된 스트림을 획득하는 단계; 및

H_2S 및 CO_2를 제거하기 위해 적어도 정제, H_2 분리 및 건조를 포함하는 전처리를 상기 기체 스트림에 적용하여, 상기 기체 조성물로서 건조된 H_2S, CO_2 및 H_2가 고갈된 기체 스트림을 획득하는 단계를 포함하고,

상기 방법은: C6-C30 탄화수소를 포함하는 액체 수소처리된 스트림을, 선택적으로 적어도 수소이성질체화를 포함하는 추가적인 촉매적 수소처리 후에, 분획화(fractionation)하여, 가솔린 연료 성분, 항공 연료 성분, 및/또는 디젤 연료 성분 중의 하나 이상을 회수하는 단계를 더 포함하는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기체-액체 분리는: 0℃ 내지 500℃, 바람직하게는 15℃ 내지 300℃, 바람직하게는 15℃ 내지 150℃, 보다 더 바람직하게는 15℃ 내지 65℃ 범위에서 선택된 온도와, 바람직하게는 1 내지 200 bar(게이지), 더욱 바람직하게는 10 내지 100 bar(게이지), 또는 30 내지 70bar(게이지) 범위에서 선택된 압력에서 수행되는, 기체 조성물을 처리하는 방법.

청구항 21

프로판 조성물과 연료 성분을 공동 생산하는 방법으로서,

(i) 식물성 오일, 동물성 지방 및/또는 미생물 오일을 포함하는 수소처리 공급물을, 선택적으로 탄화수소 희석제와 함께, 황화 수소처리 촉매를 사용하여 적어도 수소탈산소화를 포함하는 촉매적 수소처리하여, 수소처리 유출물을 획득하는 단계;

상기 수소처리 유출물을 기체-액체 분리하여, H_2, H_2S, CO, CO_2, H_2O, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 적어도 하나의 기체 스트림과, C6-C30 탄화수소를 포함하는 액체 수소처리된 스트림을 획득하는 단계;

상기 기체 스트림을, H_2S 및 CO_2를 제거하기 위한 적어도 정제, H_2 분리 및 건조를 포함하는 전처리하여, H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 기체 조성물을 획득하는 단계 - 상기 H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소의 총량은, 상기 기체 조성물의 총 중량의 80 중량% 이상, 바람직

하게는 85 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상임 - ; 및

(ii) 리보일러에 연결되지 않고 응축기에 연결되는 적어도 하나의 제1 증류 컬럼과, 응축기에 연결되지 않고 리보일러에 연결되는 제2 증류 컬럼을 포함하는 열 결합 증류 시스템에서, 상기 기체 조성물을 상기 제1 증류 칼럼에 공급함으로써 상기 기체 조성물을 증류시키고, 상기 제2 증류 칼럼으로부터 프로판 조성물을 회수하는 단계

를 포함하고,

상기 방법은: C6-C30 탄화수소를 포함하는 액체 수소처리된 스트림을, 선택적으로 적어도 수소이성질체화를 포함하는 추가의 촉매적 수소처리 후에, 분획화하여 가솔린 연료 성분, 항공 연료 성분 및/또는 디젤 연료 성분 중 하나 이상을 회수하는 단계를 더 포함하는, 프로판 조성물과 연료 성분을 공동 생산하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시내용은 일반적으로 기체 조성물을 처리하는 방법 및 프로판 조성물과 연료 성분을 공동 생산하는 방법에 관한 것이다. 본 개시내용은 특히, 배타적이지는 않지만, 수소처리 유출물로부터 유래된 기체 조성물을 처리하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이 섹션에서는 본 명세서에 설명된 최신 기술을 표현하는 어떠한 기술도 인정함이 없이 유용한 배경 정보를 설명한다.

[0003] 프로판(propane)은 일반적으로 주거용 난방이나 운송 연료로 사용된다.

[0004] 전통적으로 프로판은 잘 확립된 기술과 공정을 통해 원유로부터 생산되었다. 그러나, 광유 또는 화석유로부터 유래된 프로판을 생물학적 기원의 재생가능한 물질로부터 적어도 부분적으로 유래된 더욱 환경적으로 지속가능한 프로판으로 대체하려는 노력이 이루어져 왔다.

[0005] 원유로부터 프로판을 얻기 위해 확립된 공정은, 재생 가능한 재료로 쉽게 전환될 수 없다. 예를 들어, 이는 재생 가능한 재료는 일반적으로 상당량의 산소 함유 유기 화합물을 포함하고, 원유의 탄소수 분포와 크게 다른 탄소수 분포를 갖기 때문이다.

[0006] 따라서, 특히 재생 가능한 재료로부터 프로판 조성물을 획득하는 방법에 대한 필요성이 잔존한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 기체 조성물로부터 프로판 조성물을 분리하기 위한 개선된 방법을 제공하는 것이 일목적이다. 이러한 방법의 에너지 소모를 줄이는 것이 일목적이다. 특히, 항공, 휘발유 및/또는 디젤 연료 성분들과 같은 연료 성분들과, 예컨대, 탈수소화를 통해 프로펜을 생산하는 것과 같은 촉매적 업그레이드를 위해 사용가능한 고품질 프로판 조성물을 공동 생산하기 위한, 향상된 상업적 규모의 공정을 제공하는 것이 일목적이다.

과제의 해결 수단

[0008] 첨부된 청구범위는 보호 범위를 정의한다. 청구범위에 포함되지 않은 설명 및/또는 도면의 장치, 제품 및/또는 방법에 대한 임의의 예시 및 기술적인 설명은 본 발명을 이해하는 데 유용한 예시로서 제시된다.

[0009] 제1 예시적 양태에 따르면, 기체 조성물을 처리하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:

[0010] (i) H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 기체 조성물을 제공하는 단계로서, H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소의 총량은, 상기 기체 조성물의 총 중량의 80 중량% 이상, 바람직하게는 85 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상이고;

[0011] (ii) 프로판 조성물을 회수하기 위해, n개의 증류 컬럼, 적어도 1개 및 최대 n-1개의 응축기(들) 및 적어도 1개 및 최대 n-1개의 리보일러(들)를 포함하는 열 결합 증류 시스템(thermally coupled distillation system)에서

기체 조성물을 증류시키는 단계 - n은 정수 ≥ 2임 - ; 를 포함한다.

[0012] 제2 예시적 양태에 따르면, 프로판 조성물과 연료 성분을 공동 생산(co-produce)하기 위한 방법이 제공되며, 상기 방법은:

[0013] (i) 선택적으로 탄화수소 희석제와 함께 식물성 오일, 동물성 지방 및/또는 미생물 오일을 포함하는 수소처리 공급물을, 황화 수소처리 촉매를 사용하여 적어도 수소탈산소화를 포함하는 촉매적 수소처리에 적용하여 수소처리 유출물을 획득하는 단계;

[0014] 상기 수소처리 유출물을 기체-액체 분리하여, 적어도 H_2, H_2S, CO, CO_2, H_2O, 메탄, 에탄, 프로판, 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 기체 스트림, 및 C6-C30 탄화수소를 포함하는 액체 수소처리 스트림을 획득하는 단계;

[0015] 적어도, H_2S 및 CO_2를 제거하기 위한 정제, H_2 분리 및 건조를 포함하는 전처리를 통해 상기 기체 스트림을 처리하여, H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 기체 조성물을 획득하는 단계 - H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소의 총량은, 기체 조성물의 전체 중량의 80 중량% 이상, 바람직하게는 85 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상임 - ; 및

[0016] (ii) 상기 가스 조성물을 제1 증류 칼럼에 공급함으로써, 적어도 리보일러(reboiler)에 연결되지 않고 응축기에 연결된 제1 증류 컬럼, 및 응축기에 연결되지 않고 리보일러에 연결된 제2 증류 컬럼을 포함하는 열 결합 증류 시스템에서 상기 기체 조성물을 증류시키고, 제2 증류 칼럼으로부터 프로판 조성물을 회수하는 단계를 포함하고,

[0017] 상기 방법은: C6-C30 탄화수소를 포함하는 액체 수소처리된 스트림을, 선택적으로 적어도 수소이성질체화를 포함하는 추가의 촉매적 수소처리 후에 분획화하여 가솔린 연료 성분, 항공 연료 성분, 및/또는 디젤 연료 성분 중의 하나 이상을 회수하는 단계를 더 포함한다.

[0018] 다양한 비구속적인 예시적 양태 및 실시예들이 앞서 설명되었다. 전술한 실시예는 단지 상이한 구현예들에서 활용될 수 있는 선택된 양태 또는 단계를 설명하기 위해 사용된다. 기체 조성물을 처리하기 위한 본 방법과 관련하여 개시된 실시예 및 바람직한 구현예는, 프로판 조성물과 연료 성분을 공동 생산하기 위한 본 방법에 동일하게 적용된다.

도면의 간단한 설명

[0019] 일부 예시적인 실시예는 첨부된 도면을 참조하여 설명될 것이다.

도 1은 예시적인 실시예에 따른 단계 (ii)의 열 결합 증류의 개략도를 도시한다.

도 2는 본 개시내용의 방법의 예시적인 실시예의 개략도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하의 설명에서 유사한 참조 번호는 유사한 구성요소 또는 단계를 나타낸다.

[0021] 본 명세서에 언급된 모든 표준은 본 출원일에 사용 가능한 최신 버전이다.

[0022] C4+ 화합물은 본 개시내용과 관련하여 적어도 C4의 탄소수를 갖는 화합물을 지칭한다. C4+ 탄화수소는 본 개시내용과 관련하여 적어도 C4의 탄소수를 갖는 탄화수소를 지칭한다. C4+ 탄화수소 함량은, 문제의 스트림의 총 중량에 대하여, 처리할 기체 조성물, 본 공정 내의 임의의 다른 스트림, 또는 생성된 프로판 조성물 내의 C4+ 탄화수소의 중량% 함량을 의미한다. 상기 C4+ 탄화수소 함량은 (C4 + C5 +…) 등 각 탄소수에 대한 개별 성분 함량의 합으로 결정된다. C5+ 탄화수소 함량은 적어도 C5의 탄소수를 갖는 탄화수소에 대해 각각 사용된다.

[0023] C5+ 화합물은 본 개시내용과 관련하여 적어도 C5의 탄소수를 갖는 화합물을 지칭한다. C5+ 탄화수소는 본 개시내용과 관련하여 적어도 C5의 탄소수를 갖는 탄화수소를 지칭한다.

[0024] 열 결합 증류 시스템(thermally coupled distillation system)은 본 개시내용과 관련하여 n개의 증류 컬럼, 적어도 하나 및 최대 n-1개의 응축기(들), 및 적어도 하나 및 최대 n-1개의 리보일러(들)을 포함하는 증류 시스템으로서, n은 2 이상의 정수인 상기 증류 시스템을 의미한다. 즉, 열 결합 증류 시스템에서는, 적어도 2개의 컬럼이 하나의 응축기와 하나의 리보일러를 공유하므로, 상기 (적어도) 2개의 증류 컬럼에는 하나의 응축기와 하

나의 리보일러만 존재한다. 실험 부분에서는 2개의 증류 컬럼, 하나의 응축기 및 하나의 리보일러로 구성된 시스템이 현재의 열 결합 증류 시스템의 실시예로서 연구되었다.

[0025] 응축기 컬럼은 본 개시내용의 맥락에서, 바람직하게는 그 상부 섹션에서 응축기에 (직접) 연결되고 리보일러에 (직접) 연결되지 않은 증류 컬럼을 지칭한다. 리보일러 컬럼은 본 개시내용의 맥락에서, 바람직하게는 그 하부 섹션에서 리보일러에 (직접) 연결되고 응축기에 (직접) 연결되지 않은 증류 컬럼을 지칭한다. 따라서, 예를 들어 응축기 컬럼의 바닥 부분에는 리보일러가 없고, 예를 들어 리보일러 컬럼의 상단 부분에는 응축기가 없다.

[0026] 증류 컬럼의 하부 섹션은, 본 개시내용과 관련하여 각각의 증류 컬럼에서 기체 조성물의 유입구 아래 및 프로판 조성물의 방출구 아래의 섹션을 지칭한다. 증류 컬럼의 상부 섹션은 본 개시내용과 관련하여 각각의 증류 컬럼에서 기체 조성물의 유입구 위와 프로판 조성물의 방출구 위의 섹션을 지칭한다.

[0027] 본 개시내용의 맥락에서 종래의 증류 시스템은, n개의 증류 컬럼, n개의 리보일러 및 n개의 응축기를 포함하는 증류 시스템을 지칭하며, n은 1 이상의 정수이다. 환언하면, 종래의 증류 시스템은, 시스템 내에 존재하는 증류 칼럼과 동일한 개수의 리보일러 및 동일한 개수의 응축기를 포함한다.

[0028] 프로판 회수는 본 개시내용과 관련하여 회수된 프로판 조성물 중 프로판의 중량을, 단계 (ii)의 증류를 거친 기체 조성물 중 프로판의 중량으로 나눔으로써 결정된다. 프로판 회수율을 중량%로 표현하기 위해, 선택적으로 몫에 100%를 곱할 수 있다.

[0029] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "함량비(content ratio)"는 달리 명시하지 않는 한, 특정 성분의 함량을 중량 기준으로 한 비율(중량%/중량%)을 의미하고, 달리 명시하지 않는 한, "함량"은 중량 기준의 함량이며, 기체 조성물 또는 프로판 조성물의 총 중량과 같은 해당 조성물의 총 중량을 기준으로 계산된다.

[0030] 본 개시내용과 관련하여 사용된 바와 같이, 항공 연료 성분은, 가령 ASTM D7566-2021에 규정된 사양과 같은, 항공 연료에 대한 표준 사양을 충족하는 연료 조성물에 사용하기에 적합한 탄화수소 성분을 의미한다. 일반적으로 이러한 항공 연료 성분들은, EN ISO 3405-2019에 따라 측정했을 때, 약 100° C 내지 약 300° C 범위 내, 예를 들어 약 150° C 내지 약 300° C 범위 내에서 비등한다.

[0031] 본 개시내용과 관련하여 사용된 바와 같이, 디젤 연료 성분은, 가령 EN 590-2013 + A1-2017에 규정된 사양과 같은, 디젤 연료에 대한 표준 사양을 충족하는 연료 조성물에 사용하기에 적합한 탄화수소 조성물을 의미한다. 일반적으로 이러한 디젤 연료 성분들은, EN ISO 3405-2019에 따라 측정했을 때, 약 160° C 내지 약 380° C 범위 내에서 비등한다.

[0032] 본 개시내용과 관련하여 사용된 바와 같이, 가솔린 연료 성분은, 가령 EN 228-2012 + A1-2017에 규정된 사양과 같은, 가솔린 연료에 대한 표준 사양을 충족하는 연료 조성물에 사용하기에 적합한 탄화수소 조성물을 의미한다. 일반적으로 이러한 가솔린 연료 성분은, EN ISO 3405-2019에 따라 측정했을 때 약 25° C 내지 약 200° C 범위 내에서 비등한다.

[0033] 연료 및 연료 성분들의 비등점 온도는 달리 명시되지 않는 한 EN ISO 3405-2019에 따라 측정된 정상 대기압 하의 온도를 나타낸다.

[0034] 재생 가능(renewable), 바이오 기반(bio-based) 또는 생물 유래(biogenic)라는 용어들은, 재생 가능한 자원(생물학적 자원)에서 파생된 화합물이나 성분이 있음을 나타낸다. 재생 가능하거나 생물학적 기원의 탄소 원자(생물 기원 탄소)는 화석 기원의 탄소 원자에 비해 더 높은 수의 불안정한 방사성 탄소(^{14}C) 원자로 구성된다. 따라서, ^{12}C와 ^{14}C 동위원소의 비율을 분석하면 재생가능하거나 생물학적 원료에서 유래한 탄소화합물과, 화석 원료에서 유래한 탄소화합물을 구별하는 것이 가능하다. 따라서, 상기 동위원소의 특정 비율은 재생 가능한 탄소 화합물을 식별하고, 재생 불가능한 탄소 화합물과 구별하기 위한 "태그"로 사용될 수 있다. 화학반응이 진행되는 동안 동위원소 비율은 변하지 않는다. 생물학적 또는 재생 가능한 자원의 탄소 함량을 분석하는 데 적합한 방법의 예로는, DIN 51637(2014), ASTM D6866(2020) 및 EN 16640(2017)이 있다. 본 개시내용의 맥락에서, 생물학적 또는 재생 가능한 원료(생물학적 기원)로부터의 탄소 함량은 생물학적 탄소 함량으로 표현되는데, 이는 물질 내 생물학적 탄소의 양을 EN 16640(2017)에 따라 결정된 물질 내 총 탄소(TC)의 중량%로서 표현됨을 의미한다. 완전히 생물학적 기원인, 제품 내 총 탄소 함량 중 생물학적 탄소 함량은 약 100 중량%일 수 있다. 본 개시내용에 따른 재생 가능한 수소처리 공급물, 희석제, 기체 조성물, 프로판 조성물 및/또는 연료 성분의 생물학적 탄소 함량은, 생물학적 또는 재생 가능한 성분 이외의 다른 탄소질 성분이 본 개시내용의 프로판 조성물 내에 및/또는 방법들 내에 사용되는 경우들보다 낮지만, 생체 탄소 함량은 바람직하게는 적어도 5 중량%이다.

[0035] 기체 조성물을 처리하는 방법이 제공되며, 상기 처리 방법은:

[0036] (i) H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 기체 조성물을 제공하는 단계로서, H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소의 총량은, 상기 기체 조성물 총 중량의 80 중량% 이상, 바람직하게는 85 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상인, 단계;

[0037] (ii) 프로판 조성물을 회수하기 위해, n개의 증류 컬럼, 적어도 1개 및 최대 n-1개의 응축기(들) 및 적어도 1개 및 최대 n-1개의 리보일러(들)를 포함하는 열 결합 증류 시스템에서 기체 조성물을 증류시키는 단계로서, n은 2 이상의 정수인, 단계를 포함한다.

[0038] H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소의 총량은, 기체 조성물의 총 중량에 대한 상기 개별 성분 중량의 합으로 결정된다.

[0039] 본 개시내용은 높은 프로판 회수율, 심지어 95 중량% 이상을 유지하면서, 프로판 조성물의 총 중량을 기준으로 가령, 95 중량% 이상의 프로판과 같은 고순도의 프로판 조성물을 기체 조성물로부터 획득하는 방법을 제공한다. 특히, 본 개시내용은 증가된 양, 심지어 약 25 중량%의 C4+ 탄화수소를 포함하는 기체 조성물로부터 고순도 프로판 조성물을 획득하는 방법을 제공한다. 기체 조성물에서, C4+ 탄화수소의 양, 특히 C5+ 탄화수소의 양이 많을수록, 가령 촉매 업그레이드(예컨대, 프로판의 탈수소화)를 위한 것과 같은, 고급 용도에 대한 사양을 충족하는 고순도 프로판 조성물을 달성하는 것이 더 어려워진다. 선행 기술 공정은 프로판 회수 및 프로판 조성물 수율을 희생하지 않고 순도 사양에 도달하는 데 어려움을 겪었다. 열 결합 증류 시스템에서 기체 조성물을 증류시키는 것은, 프로판 조성물의 높은 수율 및 높은 프로판 회수율을 유지하면서, 제품 품질, 즉 회수된 프로판 조성물의 품질을 양호하게 제어할 수 있게 해준다. 또한, 단일 극저온 증류에서의 증류와 같은 기존 증류 시스템의 증류에 비해 냉각 및 다시 비등시킬 부담이 줄어든다. 예를 들어, 회수된 프로판 조성물은, 추가 정제 없이도, EN 589, DIN 51622, BS 4250 또는 FID-5 프로판 사양들 중 하나 이상을 충족할 수 있다. 따라서, 예를 들어 단일의 통상적인 극저온 증류 컬럼에서의 증류에 비해, 향상된 프로판 회수율 또는 프로판 조성물의 수율 및 더 낮은 에너지 소비, 즉 감소된 응축기 및 리보일러 사용으로, 사양에 따른 프로판 조성물이 획득될 수 있다. 더욱이, 본 방법은 향상된 제어를 제공하므로, 예를 들어 프로판 조성물 중 프로판 함량, C4+ 탄화수소 함량 및 C5+ 탄화수소 함량 각각은 이들 중의 임의의 것을 위한 사양 또는 목표를 초과하지 않고도, 사양에 따라 또는 목표대로 제공될 수 있다. 본 개시내용의 방법은, 상대적으로 많은 양의 C4+ 탄화수소를 포함하는 가스 조성물로부터 고순도 프로판 조성물을 분리하는 데 특히 유리하다. 이러한 기체 조성물은, 재생 가능한 연료 성분들의 제조 중에 획득된 수소처리 유출물들로부터 분리된 기체 스트림일 수 있지만 이에 제한되지는 않는다.

[0040] 따라서, 열 결합 증류 시스템을 사용하는 본 방법은, 고급 용도를 위한 엄격한 프로판 사양을 충족하면서도 궁극적으로 프로판 조성물에 어떠한 부가된 가치도 부여하지 않고 프로판 수율을 감소시키는 과잉 정제를 피하는 것을 포함하여, 비용 효율적인 방식으로 고품질 프로판 조성물을 생산하는 데 적합하다. 가령, 단일 극저온 증류 컬럼에서의 증류와 같은, 기존 증류를 사용하는 선행 기술의 방법은 일반적으로 단 하나의 불순물 수준, 즉 때때로 제한 사양이라고도 하는 목표 제품 사양을 충족하기 위한 가장 중요한 불순물 수준의 최적화를 허용해왔다. 이로 인해 다른 불순물과 관련하여 품질이 과도하게 생성되거나, 제한 사양을 준수하여 품질 균형이 이루어지며 잠재적으로 다른 측면에서는 여전히 과도하게 정제된다(그러나 그 정도는 낮다). 따라서, 선행 기술의 방법은 종종 품질 트레이드-오프(trade-off) 및/또는 프로판 조성물의 수율 감소를 가져왔다.

[0041] 본 방법에서 회수된 프로판 조성물은, 프로판 조성물의 총 중량을 기준으로 95 중량% 이상, 바람직하게는 96 중량% 이상의 프로판, 및 최대 5.0 중량%, 바람직하게는 최대 3.0 중량%의 적어도 C4의 탄소수를 갖는 탄화수소, 및 최대 0.20 중량%, 바람직하게는 최대 0.18 중량%, 더 바람직하게는 최대 0.13 중량%의 적어도 C5의 탄소수를 갖는 탄화수소를 포함할 수 있다.

[0042] 기체 조성물은, 기체 조성물의 탄소의 총 중량(TC)을 기준으로, 50 중량% 이상, 바람직하게는 75 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 95 중량% 이상의 생체 탄소 함량(biogenic carbon content)을 가질 수 있다. 본 방법에서 회수된 프로판 조성물은, 프로판 조성물 내 탄소의 총 중량(TC)을 기준으로, 50 중량% 이상, 바람직하게는 75 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 95 중량% 이상의 생체 탄소 함량을 가질 수 있다. 이러한 실시예에서, 기체 조성물 또는 프로판 조성물은, 완전히 재생 가능하거나(예를 들어, 약 100 중량%의 생체 탄소 함량을 가짐), 재생 가능 물질과 화석 물질의 혼합물일 수 있다.

[0043] 특정 실시예에서, 본 방법에서 회수된 프로판 조성물은, EN 589, DIN 51622, BS 4250 또는 FID-5 프로판 사양

중 하나 이상을 충족하는 프로판 조성물이다(추가 정제는 없다).

[0044] 프로판 조성물 중 메탄, 에탄, 프로판, 탄소수가 C4 이상인 탄화수소, 탄소수가 C5 이상인 탄화수소, 및/또는 불포화 탄화수소(존재하는 경우)의 함량은 ASTM D 2163에 따라 결정될 수 있다. 프로판 조성물 중 CO_2의 함량은 ASTM D 2505에 따라 결정될 수 있다. 프로판 조성물 중 CO의 함량은 ASTM D 2504에 따라 결정될 수 있다. 프로판 조성물 중 황 함유 화합물의 함량(가령, H_2S 또는 COS)는 원소 S로 계산되어 ASTM D 6667에 따라 결정될 수 있다. 프로판 조성물 중 물의 함량은 ASTM D 5454에 따라 결정될 수 있다.

[0045] 본 방법에서 회수된 프로판 조성물은, 액화 프로판 조성물을 제공하기 위해 단계 (ii)의 증류 동안 또는 증류 후에 선택적으로 압축될 수 있다. 압축은 증류 후에 수행할 수 있거나, 예컨대 프로판 조성물이 증류에 사용된 조건 하에서 적어도 프로판 조성물이 회수되는 단계에서 액체 상태인 경우 증류 과정 중에 수행할 수 있다.

[0046] 회수된 프로판 조성물은 프로판 함유 제품으로 제형화(formulate)될 수 있다. 프로판 함유 제품은 예를 들어, tert-부틸티올, 테트라히드로티오펜 및 에탄티올 중 하나 이상으로부터 선택되는 냄새 제거제를 포함할 수 있다. 프로판 조성물 또는 프로판 함유 제품은 예를 들어 가열, 차량용 연료 또는 요리에 사용될 수 있다.

[0047] 가스 또는 액체 상태의 프로판 조성물은 추가 가공을 거칠 수 있다. 예를 들어, 탈수소화된 생성물/유출물을 얻기 위해 촉매적 탈수소화를 포함하는 수소개질과 같은 전환을 거칠 수 있으며, 이 유출물로부터 프로펜을 포함하는 적어도 하나의 분획을 회수하여 선택적인 정제 및/또는 분획화 후에 프로펜 조성물을 얻을 수 있다. 프로펜 조성물은, 공단량체 유무에 관계없이 중합 반응에 사용되거나 중합체를 형성하는 데 사용될 수 있다.

[0048] 특정 바람직한 실시예에서, 단계 (ii)에서 사용되는 열 결합 증류 시스템은, 리보일러에 (직접) 연결되지 않고 응축기에, 바람직하게는 그 상부 섹션에서 (직접) 연결된 적어도 하나의 제1 증류 컬럼, 및 응축기에 (직접) 연결되지 않고 리보일러에, 바람직하게는 바닥 섹션에서 (직접) 연결된 제2 증류 컬럼을 포함한다. 따라서, 이들 바람직한 실시예들에 따르면, 본 개시내용에서 정의된 바와 같이, 제1 증류 컬럼은 응축기 컬럼이고, 제2 증류 컬럼은 리보일러 컬럼이다. 따라서, 응축기 컬럼은 그 바닥 섹션에 리보일러 없이 제공될 수 있고, 리보일러 컬럼은 그에 따라 상부 섹션에 응축기 없이 제공될 수 있다. 결과적으로, 응축기 컬럼과 리보일러 컬럼 사이의 증기 흐름(들)은, 리보일러 컬럼에서 응축기 컬럼으로 단방향이고, 응축기 컬럼과 리보일러 컬럼 사이의 액체 흐름(들)은 응축기 컬럼에서 리보일러 컬럼으로 단방향이다. 단방향 흐름(들)은 구현하기 쉽고, 양방향 흐름보다 용이한 증류 설정을 허용한다. 이들 바람직한 실시예들에서, 기체 조성물은 제1 증류 컬럼에 공급되고, 프로판 조성물은 제2 증류 컬럼으로부터 회수된다. 특정한 다른 실시 예들에서, 기체 조성물은 제1 증류 컬럼으로서 리보일러 컬럼에 공급될 수 있고, 프로판 조성물은 제2 증류 컬럼으로서 응축기 컬럼으로부터 회수될 수 있다.

[0049] 단계 (ii)의 열 결합 증류 시스템은, (응축기 컬럼 및 리보일러 컬럼에 추가로) 하나 이상의 추가 증류 컬럼을 포함할 수 있다. 이러한 추가 증류 컬럼(들)은 (서로 또는 응축기 컬럼 또는 리보일러 컬럼과) 열적으로 연결될 수도 있고 연결되지 않을 수도 있다.

[0050] 특정 실시예들에서, 액체 공급물 및 액체 환류물(reflux)은 응축기 컬럼으로부터 리보일러 컬럼으로 제공되고, 증기 공급물 및 증기 비등물(boilup)은 리보일러 컬럼으로부터 응축기 컬럼으로 제공된다. 바람직한 실시예에서, 응축기 컬럼 바닥은, 리보일러 컬럼의 바닥 부분에 대한 액체 공급물로서 제공되고, 리보일러 컬럼 오버헤드(overhead)는 응축기 컬럼의 상단 부분에 대한 증기 공급물로서 제공된다. 바람직하게는, 액체 환류는 증기 공급물의 유입구 아래에 있는 응축기 컬럼의 상단 부분으로부터 리보일러 컬럼의 상단 부분까지 제공되고, 증기 비등물은 리보일러 컬럼의 하부 부분으로부터 액체 공급물의 유입구 위에서, 응축기 칼럼의 하부 섹션으로 제공된다. 액체 공급물 또는 액체 환류물 또는 증기 공급물 또는 증기 비등물 중 임의의 하나 또는 임의의 조합은, 컬럼들 사이의 연결 스트림(들)으로 지칭될 수 있다.

[0051] 리보일러 컬럼, 응축기 컬럼 및/또는 선택적인 추가 증류 컬럼(들)은 서로 독립적으로 충전 컬럼(들)(packed column), 트레이 또는 플레이트 컬럼(들), 또는 임의의 다른 적합한 증류 컬럼(들)일 수 있다. 바람직하게는, 리보일러 컬럼, 응축기 컬럼 및/또는 선택적인 추가 증류 컬럼(들)은, 승압 증류(대기압 이상의 증류)에 적합하다. 특정 실시예들에서, 응축기 컬럼 및 리보일러 컬럼은 둘 다 분할벽 또는 벽들 없이 제공되며, 즉 이들은 분할벽 또는 분할벽들을 포함하지 않는다. 선택적인 추가 증류 컬럼(들) 또한, 분할벽 또는 벽들 없이 제공될 수 있다.

[0052] 특정 실시예에서, 응축기 컬럼은 에탄, 메탄 및 H_2와 같은 프로판보다 경질을 프로판 화합물로부터 분리하도록 구성되고, 리보일러 컬럼은, 프로판보다 중질을 가령, 탄소수가 적어도 C4인 탄화수소를 프로판 화합물로부터

분리하도록 구성된다. 따라서, 응축기 컬럼은 열 결합 증류 시스템의 정류 섹션을 형성할 수 있고, 리보일러는 열 결합 증류 시스템의 스트리핑(stripping) 섹션을 형성할 수 있다.

[0053] 액체 환류(liquid reflux)는 각각 하나 이상의 도관을 사용하여, 하나 이상의 액체 환류 스트림으로서 응축기 컬럼에서 리보일러 컬럼으로 제공될 수 있으며, 유사하게 증기 비등물은 하나 이상의 증기 비등물 스트림으로서 리보일러 컬럼에서 응축기 컬럼으로 제공될 수 있다. 바람직하게는, 열 결합 증류 시스템은, 하나의 액체 환류 스트림이 응축기 컬럼으로부터 리보일러 컬럼으로 제공되고/되거나 하나의 증기 비등물 스트림이 리보일러 컬럼으로부터 응축기 컬럼으로 제공되도록 배열된다. 이러한 방식으로 칼럼들의 복잡성이 최소화되고 제어가 더 간단해진다.

[0054] 응축기 컬럼 바닥 또는 리보일러 컬럼으로의 액체 공급물은, 대부분의 프로판, 가령 80 중량%의 프로판과, C4+ 탄화수소, 및 대부분 미량인 프로판보다 경질의 화합물들, 가령 CO, CO_2, CH_4, 에탄, 및/또는 H_2를 포함할 수 있다. 응축기 컬럼으로의 증기 비등물은, 대부분 프로판, 소량의 C4+ 탄화수소, 및 CO, CO_2, CH_4, 에탄 및/또는 H_2와 같이 프로판보다 경질 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 리보일러 컬럼으로의 액체 환류는 프로판 및 C4+ 탄화수소를 포함할 수 있다. 리보일러 컬럼 오버헤드, 또는 응축기 컬럼으로의 증기 공급물은, 프로판과, 가령, 에탄, 메탄, CO, CO_2, H_2 등 프로판보다 경질의 소량의 성분과, 소량의 C4+ 탄화수소를 포함할 수 있다.

[0055] 응축기 컬럼과 리보일러 컬럼 사이의 액체 스트림(들), 특히 액체 공급물 및 액체 환류뿐만 아니라 증기 스트림(들), 특히 증기 공급물 및 증기 비등물의 조성은 예를 들어 유속, 압력 및 온도와 같은 공정 조건 및/또는 단계 (ii)에서 증류되는 기체 조성물의 조성에 의존하여, 다양하거나 변동될 수 있다.

[0056] 액체 스트림(들)은 펌프(들)에 의해 응축기 컬럼과 리보일러 컬럼 사이에서 운반되거나, 예를 들어 자연 대류, 예컨대 중력에 의해 촉진될 수 있다. 응축기 컬럼과 리보일러 컬럼 사이의 증기 스트림(들)은, 압력 차이에 의해, 또는 예컨대 하나 이상의 압축기를 사용하여 촉진되는 자연 대류에 의해 운반될 수 있다. 바람직한 실시예에서, 응축기 컬럼과 리보일러 컬럼 사이의 증기 스트림(들)은, 응축기 컬럼과 리보일러 컬럼 사이의 압력 차이에 의해 전달되도록 배열된다.

[0057] 일반적으로, 열 결합 증류 시스템의 압력은 전체 압력 컨트롤러로 제어되며, 예를 들어 컬럼 내부, 밸브 등에 의해 발생하는 압력 강하의 영향을 받는다. 열 결합 증류 시스템의 온도는, 예를 들어 압력과, 스트림(들)의 조성에 의해 영향을 받는다. 열 결합 증류 시스템의 온도 및/또는 압력 조건은 또한, 예를 들어 압축기(들) 및/또는 열 교환기(들)를 사용하여 컬럼들 사이의 연결 스트림(들)을 조절함으로써 조정될 수 있다. 예를 들어, 스트림(들)의 유량(flow rates)을 제어함으로써 분리와 온도에 영향을 미칠 수 있다.

[0058] 단계 (ii)의 증류는 프로판보다 경질 화합물(예컨대, 에탄, 메탄, CO, CO_2, H_2)과 프로판보다 중질의 화합물(예컨대, C4+ 탄화수소)이 프로판으로부터 분리될 수 있도록 응축기 칼럼 및 리보일러 칼럼에서 충분한 이론적인 판들을 보정하도록 수행될 수 있다.

[0059] 특정한 바람직한 실시예에서, 단계 (ii)의 증류는 대기압 초과(1 atm 초과의 압력) 하에서 수행될 수 있다. 응축기 컬럼 및 리보일러 컬럼은 가압 증류 컬럼일 수 있다. 전형적으로, 리보일러 컬럼 내, 특히 리보일러 컬럼과 리보일러의 조합에 대한 수직 압력 구배 및/또는 응축기 컬럼 내, 특히 응축기 컬럼과 응축기의 조합에 대한 수직 압력 구배가 존재한다. 압력 구배는 예를 들어 단계들의 개수 또는 칼럼 길이에 의한 영향을 받을 수 있다.

[0060] 특정 실시예들에서, 단계 (ii)의 열 결합 증류 시스템은: 1500 kPa 초과의 압력, 바람직하게는 1900 kPa 초과, 가령 1500 kPa 내지 5000 kPa, 또는 1900 kPa 내지 4500 kPa 범위, 또는 2400 kPa 내지 3900 kPa의 압력 범위에서 작동된다.

[0061] 특정 실시예들에서, 단계 (ii)의 열 결합 증류 시스템은: -70℃ 초과, 예컨대 -60℃ 초과, 바람직하게는 -70℃ 내지 250℃ 범위 내, 더욱 바람직하게는 -70℃ 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 -70℃ 내지 180℃ 범위의 온도에서 작동된다. 예를 들어, 온도가 -70° C보다 훨씬 낮으면, CO가 고체화되기 시작하여 열 결합 증류 시스템에 문제를 일으킬 수 있다. 응축기 컬럼과 응축기의 조합은 -70℃ 내지 120℃, 바람직하게는 -70℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 작동될 수 있는 반면, 리보일러 컬럼과 리보일러의 조합은 0℃ 내지 250℃, 바람직하게는 0℃ 내지 200℃, 보다 바람직하게는 0℃ 내지 180℃ 범위 내의 온도에서 작동된다.

[0062] 특정한 바람직한 실시예들에서, 단계 (ii)의 열 결합 증류 시스템은: 1500 kPa 초과, 바람직하게는 1900 kPa 초과의 압력, 예컨대 1500 kPa 내지 5000 kPa, 또는 1900 kPa 내지 4500 kPa, 또는 2400 kPa 내지 3900 kPa 범위

의 압력과, -70℃ 초과, 예를 들어 -60℃ 초과, 바람직하게는 -70℃ 내지 250℃ 범위 내, 보다 바람직하게는 -70℃ 내지 200℃, 더욱 더 바람직하게는 -70℃ 내지 180℃ 범위 내의 온도에서 작동한다.

[0063] 특정한 바람직한 실시예에서, 응축기 컬럼과 응축기의 조합은 1500 kPa 내지 5000 kPa, 또는 1900 kPa 내지 4500 kPa, 또는 2400 kPa 내지 3900 kPa 범위 내의 압력과, -70℃ 내지 120℃, 바람직하게는 -70℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 작동한다. 응축기 컬럼과 응축기의 조합에서 가장 낮은 온도는 0℃ 이하인 것이 바람직하다. 응축기 컬럼과 응축기의 조합을 극저온 조건에서 작동함으로써 프로판 회수율 및 프로판 조성물의 수율을 향상시킬 수 있다.

[0064] 특정 실시예들에서, 단계 (ii)의 열 결합 증류 시스템은, 리보일러 컬럼과 리보일러의 조합에서의 최저 압력이 응축기 컬럼과 응축기의 조합에서의 최고 압력보다 높도록 작동되고, 리보일러 컬럼과 리보일러의 조합에서의 가장 낮은 압력은, 응축기 컬럼과 응축기의 조합에서의 최고 압력보다 바람직하게는 20 kPa 내지 150 kPa, 더욱 바람직하게는 30 kPa 내지 120 kPa 더 높다. 리보일러 컬럼과 리보일러 조합의 압력이 응축기 컬럼과 응축기 조합의 압력보다 높은 경우, 압축기는 반드시 필요하지 않지만, 증기 흐름(들)은 리보일러 컬럼으로부터, 압력차에 의해 촉진되는 자연 대류에 의해 응축기 컬럼으로 전달될 수 있고, 그럼으로써 에너지 소비를 줄일 수 있다. 120 kPa 미만, 또는 30 kPa 내지 120 kPa 범위 내의 적당한 압력 차이가 바람직한데, 이는 리보일러 컬럼과 리보일러의 조합, 응축기 컬럼과 응축기 컬럼의 조합 사이의 훨씬 높은 압력 차이가 에너지 소비를 증가시킬 수 있고, 증류 온도(들)를 증가시킬 것을 요구할 수 있으며, 이로 인해 열 결합 증류 시스템의 설정이 복잡해질 수 있기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 리보일러 컬럼과 리보일러의 결합의 최저 압력은, 응축기 컬럼과 응축기의 결합의 최고 압력보다 높지 않도록, 그리고 예컨대 하나 이상의 압축기를 사용하여 리보일러 칼럼으로부터 응축기 칼럼으로 증기 스트림(들)을 운반하도록 열결합 증류 시스템을 작동하는 것이 또한, 가능하다.

[0065] 응축기 컬럼과 응축기의 조합, 그리고 리보일러 컬럼과 리보일러의 조합 모두 상대적으로 높고/넓은 온도 구배를 가질 수 있다. 일반적으로 온도 프로파일은 응축기 단계 또는 리보일러 단계에 가까울수록 온도 프로파일이 더 가파르고, 그렇지 않은 경우 온도 프로파일은 덜 가파르며, 특히 서로 상대적으로 비등점이 가까운 C4 및 C2로부터 C3를 주로 분리할 때 더욱 그렇다.

[0066] 특정 실시예에서, 열 결합 증류 시스템은 리보일러 컬럼과 리보일러에서, 응축기 컬럼과 응축기의 조합에서보다, 더 큰 온도 구배(Tmax-Tmin), 바람직하게는 더 큰 압력 구배(pmax-pmin)를 사용하여 작동된다.

[0067] 특정 실시예들에서, 리보일러 컬럼과 리보일러의 조합은 1500 kPa 내지 5000 kPa, 또는 1900 kPa 내지 4500 kPa, 또는 2400 kPa 내지 3900 kPa 범위 내의 압력, 및 0℃ 내지 250℃, 바람직하게는 0℃ 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 0℃ 내지 180℃ 범위의 온도에서 작동된다. 바람직하게는 응축기 컬럼과 응축기의 조합에서 최저 온도는 0℃ 미만이고, 리보일러 컬럼과 리보일러의 조합에서 최고 온도는, 응축기 컬럼과 응축기 조합의 최고 온도보다 더 높으며, 바람직하게는 30℃ 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 50℃ 내지 120℃ 더 높고, 바람직하게는 리보일러 컬럼과 리보일러 조합의 최저 온도는 최대 응축기 칼럼과 응축기 조합의 최고 온도만큼 높다.

[0068] 프로판 조성물 이외에 다른 조성물 또는 스트림도 단계 (ii)에서 회수될 수 있다. 특정 실시예에서, 예를 들어 H_2, CO, CO_2, CH_4 및 에탄을 포함하는 경질 화합물의 스트림은 응축기 컬럼 오버헤드 증기로서 회수될 수 있으며, C4+ 탄화수소를 포함하는 중질 화합물의 스트림은, 단계 (ii)의 열 결합 증류 시스템으로부터 리보일러 컬럼 바닥물로서 회수될 수 있다. 프로판 조성물은 리보일러 컬럼, 예를 들어 리보일러 컬럼의 제품 트레이로부터 회수될 수 있다.

[0069] 단계 (ii)의 열 결합 증류 시스템에서 나오는 경질 화합물의 스트림은, 일반적으로 CO, CO_2, CH_4, 에탄 및 H_2를 포함하며, 적어도 미량의 프로판을 함유할 수도 있다. 경질 화합물의 스트림은 발열량이 높기 때문에 연소되어 에너지로 사용될 수 있다. 선택적으로, 단계 (ii)의 열 결합 증류 시스템에서 나오는 경질 화합물의 스트림은 비교적 높은 압력, 예를 들어 1500 kPa 초과, 바람직하게는 1900 kPa 초과, 예를 들어 1500 kPa 내지 5000 kPa 범위, 또는 1900 kPa 내지 4500 kPa, 또는 2400 kPa 내지 3900 kPa 범위를 가질 수 있고, 경질 화합물의 스트림은 편리하게, 예컨대 막 분리 기술을 사용하여 H_2 분리를 거칠 수 있다.

[0070] 단계 (ii)에서 열 결합 증류 시스템으로부터 나오는 중질 화합물의 스트림은 C4+ 탄화수소를 포함하고, 일부 프로판도 함유할 수 있다. 중질 화합물의 스트림은 예를 들어 나프타의 성분으로 및/또는 증기 개질에 의한 H_2 생산에 사용될 수 있다.

[0071] 특정 실시예에서, 단계 (i)에서 제공되고 단계 (ii)에서 증류되는 기체 조성물은: 기체 조성물의 총 중량을 기

준으로, 적어도 60 중량%, 바람직하게는 적어도 65 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 70 중량%, 가령 60 내지 85 중량%, 또는 65 내지 80 중량%, 또는 70 내지 75 중량%의 프로판을 포함한다. 가스 조성물의 주성분인 프로판은 본 방법의 효율성을 향상시킨다.

[0072] 특정 실시예에서, 단계 (i)에서 제공되고 단계 (ii)에서 증류되는 기체 조성물은, C4 이상의 탄소수를 갖는 탄화수소를, 기체 조성물의 총 중량을 기준으로, 최대 18.5 중량%, 바람직하게는 최대 18.0 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 17.0 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 최대 16.0 중량%, 가장 바람직하게는 최대 10.5 중량%, 및/또는 최소 5.0 중량%, 바람직하게는 최소 7.0 중량%, 더욱 바람직하게는 최소 9.0 중량%, 가령, 5.0 내지 18.5 중량%, 또는 7.0 내지 17.0 중량%, 또는 9.0 내지 16.0 중량% 포함한다. 본 방법은 중질 테일(heavy tail)(C4+) 함량이 높은 기체 조성물을 처리하는 데 특히 유리하며, 회수된 프로판 조성물에서 낮은 목표 C4+ 함량을 달성할 수 있다.

[0073] 특정 실시예에서, 단계 (i)에서 제공되고 단계 (ii)에서 증류되는 기체 조성물은, 적어도 0.05, 바람직하게는 0.05 내지 0.05 내지 0.40, 더 바람직하게는 0.07 내지 0.35, 더욱 더 바람직하게는 0.09 내지 0.30, 가장 바람직하게는 0.10 내지 0.20의 프로판에 대한 C4 이상의 탄소수를 갖는 탄화수소의 함량 비율을 갖는다.

[0074] 특정 실시예에서, 단계 (i)에서 제공되고 단계 (ii)에서 증류되는 기체 조성물은, C5 이상의 탄소수를 갖는 탄화수소를, 기체 조성물의 총 중량을 기준으로, 최대 15.0 중량%, 바람직하게는 최대 10.0 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 8.0 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 최대 6.0 중량%, 및/또는 적어도 1.5 중량%, 바람직하게는 적어도 2.0 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 3.0 중량%, 예를 들어 1.5 내지 15.0 중량%, 2.0 내지 10.0 중량%, 또는 3.0 내지 8.0 중량% 포함한다. 본 방법은 중질 테일(C4+), 특히 C5+ 탄화수소의 함량이 높은 기체 조성물을 처리하는 데 특히 유리하며, 회수된 프로판 조성물에서 매우 낮은 목표 C5+ 탄화수소 함량을 달성할 수 있다. 기존의 증류 공정에서는 특히 C5+ 함량이 낮은 프로판 조성물을 생산하는 데 어려움이 있다.

[0075] 특정 실시예에서, 단계 (i)에서 제공되고 단계 (ii)에서 증류되는 기체 조성물은 탄소수가 C5 이상인 탄화수소를 포함하고, 0.01 이상, 바람직하게는 0.01 내지 0.35, 더 바람직하게는 0.02 내지 0.30, 더욱 더 바람직하게는 0.03 내지 0.25, 가장 바람직하게는 0.04 내지 0.15 범위 내에 있는, 프로판에 대한 탄소수 C5 이상의 탄화수소의 함량비를 갖는다.

[0076] 특정 실시예에서, 단계 (i)에서 제공되고 단계 (ii)에서 증류되는 기체 조성물은 가령, H_2, 메탄 및 에탄과 같은, 프로판보다 경질인 화합물을, 기체 조성물의 총 중량을 기준으로, 최대 35 중량%, 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 25 중량% 포함하고, 및/또는 기체 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 내지 9 중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 8 중량%의 H_2를 포함한다. 본 방법은 프로판보다 경질 화합물의 함량이 높은 기체 조성물을 처리할 수 있는 반면, 프로판보다 경질 화합물의 기껏해야 적당한 함량은 응축기 및 리보일러 사용량을 낮추고, 열 결합 증류 시스템에서 더 작은 장비와 더 높은 압력을 사용할 수 있게 해준다.

[0077] 특정 실시예에서, 단계 (i)에서 제공되고 단계 (ii)에서 증류되는 기체 조성물은, 기체 조성물의 총 중량을 기준으로, 최대 15 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 10 중량%의 CO를 포함하거나, 및/또는 기체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3.0 중량%의 CO_2를 포함한다. CO 및/또는 CO_2는, 탈산소화는 H_2O뿐만 아니라 얼마나 많이 수소처리 조건들이 탈카보닐화/탈카복실화 반응을 선호하는지에 따라 CO 및 CO_2의 다양한 양들을 생성하기 때문에, 식물성 기름, 동물성 지방, 미생물 오일 등과 같은 재생 가능한 수소처리 공급물을 수소처리하여 얻을 수 있는 기체 조성물의 전형적인 불순물이다. 예를 들어 아민 스크러버를 사용하여 달콤하게 만드는(sweetening) 동안, CO_2의 적어도 일부를 제거할 수 있으며, 그 중 일부, 특히 CO는 일반적으로 기체 조성물에 남아 있다. 본 방법은 예컨대, 프로판을 프로필렌으로 탈수소화하는 것과 같이 가령 촉매 업그레이드와 같은 프로판 조성물의 고급 용도에 대한 사양에 따라 요구되는 낮은 수준으로 CO와 CO_2를 모두 제거할 수 있다. .

[0078] 특정한 바람직한 실시예에서, (i) 기체 조성물을 제공하는 단계는, 수소처리 유출물을 기체-액체 분리하여 적어도 하나의 기체 스트림을 획득하고, 선택적으로 기체 스트림을 전처리하여 기체 조성물을 획득하는 것을 포함한다. 기체 스트림을 적어도 H_2 분리를 포함하는 전처리로 처리하여 기체 조성물을 얻는 것과 관련된 실시예에서, 분리된 H_2 또는 그의 적어도 일부는 바람직하게는 수소처리로 재순환되어, 방법의 비용 효율성 및 지속 가능성을

더욱 향상시킨다. 또한, H_2가 단계 (ii)에서 임의로 회수된 경질 화합물의 스트림으로부터도 분리되는 경우, 상기 경질 화합물의 스트림으로부터 분리된 H_2의 적어도 일부는, 단계 (i)의 전처리에서 분리된 H_2의 적어도 일부와 결합될 수 있고, 바람직하게는 결합된 H_2 스트림의 적어도 일부가 수소처리로 재순환된다. 이러한 재순환은, 단계(ii)에서 경질 화합물의 스트림으로부터 분리된 H_2 및/또는 단계(i)의 전처리에서 분리된 H_2에 존재할 수 있는 미량의 C4+ 탄화수소를 포획하는 데 도움이 될 수 있다.

[0079] 적어도 H_2 분리를 포함하는 전처리를 기체 스트림에 적용하는 것은, 수소처리 유출물로부터 분리된 기체 스트림이 높은 H_2 함량을 가질 수 있기 때문에 유익한 반면, 단계 (ii)에서 프로판보다 경질 화합물의 적당한 함량만을 갖는 기체 조성물을 처리하면 이하에서 설명되는 이점들을 제공한다.

[0080] 특정 실시예에서, (i) 기체 조성물을 제공하는 단계는, 식물성 오일, 동물성 지방, 미생물 오일, 원유, 열적으로, 예를 들어 열촉매적으로 및/또는 효소적으로 액화한 유기 폐기물 및 잔류물, 예를 들어 바이오매스 폐기물 및 잔류물, 도시 고형 폐기물 및/또는 폐 플라스틱, 또는 이들의 조합을 포함하는 수소처리 공급물을, 선택적으로 탄화수소 희석제와 함께, 수소탈산소화(HDO), 수소화분해, 수소이성질체화, 수소열분해, 수소탈황화(HDS), 수소탈질소화(HDN), 수소탈할로겐화(HDO)를 포함하는 촉매 수소처리로 처리한다(HDX), 수소탈방향족화(HDA), 수소탈금속화 및/또는 수소화를 포함하는 촉매 처리하여 수소처리 유출물을 획득하는 단계; 수소처리 유출물을 기체-액체 분리하여 적어도 하나의 기체 스트림을 획득하는 단계; 및 기체 스트림을 전처리하여 기체 조성물을 획득하는 단계를 포함한다. 다양한 지속 가능한 및/또는 재생 가능한 재료가 수소처리 공급물로서 사용될 수 있으며, 특히 발열 수소처리에서 온도를 제어하기 위해 선택적으로 탄화수소 희석제와 함께 사용될 수 있다. 수소처리 공급물의 조성 및/또는 불순물, 그리고 생산하고자 하는 다른 생성물에 따라, 적합한 촉매적 수소처리 및 그에 대한 조건이 선택될 수 있다. 특정한 바람직한 실시예에서, (i) 기체 조성물을 제공하는 것은 식물성 기름, 동물 지방, 미생물 오일 및/또는 이들의 조합을 포함하는 수소처리 공급물을, 선택적으로 탄화수소 희석제와 함께, 적어도 수소탈산소화를 포함하는 촉매적 수소처리를 실시하여, 수소처리 유출물을 획득하는 단계; 수소처리 유출물을 기체-액체 분리하여 적어도 기체 스트림 및 액체 수소처리 스트림을 획득하는 단계; 기체 스트림을 전처리하여 기체 조성물을 획득하는 단계; 추가로 액체 수소처리된 스트림의 적어도 일부를 적어도 수소이성질체화를 포함하는 추가의 촉매적 수소처리에 적용하여 추가의 수소처리 유출물을 획득하는 단계; 추가 수소처리 유출물을 추가 기체-액체 분리하여 적어도 추가 기체 스트림 및 이성질체화된 C6-C30 탄화수소를 포함하는 추가 액체 수소처리 스트림을 획득하는 단계; 전처리 전 또는 후에 추가 기체 스트림의 적어도 일부를 기체 스트림과 결합하는 단계; 및 이성질체화된 C6-C30 탄화수소를 포함하는 추가 액체 수소처리된 스트림을 분획화하여, 가솔린 연료 성분, 항공 연료 성분 및/또는 디젤 연료 성분 중 하나 이상을 회수하는 단계를 포함한다.

[0081] 특정 바람직한 실시예에서, (i) 기체 조성물을 제공하는 단계는, 선택적으로 탄화수소 희석제와 함께, 식물성 기름, 동물 지방 및/또는 미생물 오일을 포함하는 수소처리 공급물을, 황화 수소처리 촉매를 사용하여, 적어도 수소탈산소화를 포함하는 촉매적 수소처리에 적용하여 수소처리 유출물을 획득하는 단계; 수소처리 유출물을 기체-액체 분리하여 적어도 H_2S, CO, CO_2, H_2O, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 기체 스트림, 및 C6-C30 탄화수소를 포함하는 액체 수소처리 스트림을 획득하는 단계; 건조된 H_2S, CO_2 및 H_2가 고갈된 기체 스트림을 기체 조성물로서 획득하도록 H_2S, CO_2 및 H_2 분리 및 건조하기 위해, 상기 기체 스트림을 적어도 정제를 포함하는 전처리를 하는 단계를 포함하고, 상기 방법은 C6-C30 탄화수소를 포함하는 액체 수소처리된 스트림을, 선택적으로 적어도 수소이성질체화를 포함하는 추가의 촉매적 수소처리 후에, 분획화하여, 가솔린 연료 성분, 항공 연료 성분 및/또는 디젤 연료 성분 중 하나 이상을 회수하는 단계를 추가로 포함한다.

[0082] 단계 (i)에서 제공되는 H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 기체 조성물로서, H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소의 총량이, 기체 조성물의 총 중량 중의 80 중량% 이상, 바람직하게는 85 중량% 이상, 보다 바람직하게는 90 중량% 이상인, 상기 기체 조성물은 수소처리, 특히 식물성 오일, 동물성 지방 및/또는 미생물 오일의 수소처리로부터 유래될 수 있다. 특히, 단계 (i)에서 제공되는 기체 조성물은, 수소처리 유출물의 기체-액체 분리로부터, 특히 식물성 오일, 동물 지방 및/또는 미생물 오일의 수소처리로부터의 기체 스트림으로서 얻어지거나 얻어질 수 있다. 수소처리는 예를 들어, 가솔린, 디젤 및/또는 항공 연료 성분, 바람직하게는 항공 연료 성분과 같은 연료 성분을 생성하기 위한 수소처리일 수 있다. 예를 들어, 기체 조성물은: FI100248, US8859832, US10800976, EP1741768, US10941349, US8742185, EP3517591, EP2141217, US5705722, CN107488462B, US9567264 중의 어느 하나에 설명된 수소처리로부터의 수소

처리 유출물에서 분리된 기체 스트림일 수 있다.

[0083] 보다 엄격한 수소처리 조건으로 인해 항공용 파라핀을 생성할 때 상대적으로 많은 양의 C4+ 탄화수소가 수소처리 유출물의 기체 흐름에 들어가는 경향이 있기 때문에, 본 방법은 이러한 기체 분획들로부터 고순도 또는 사양에 따라 프로판 조성물을 회수하는 데 특히 유리하다. 본 방법을 사용하면, 가스 분획 중 상대적으로 높은 양의 C4+ 탄화수소에도 불구하고, 사양에 따른 프로판 조성물은, 높은 프로판 회수율 및 프로판 조성물의 수율과 상대적으로 낮은 응축기 및 리보일러 사용으로 회수될 수 있다.

[0084] 특히 연료 범위 탄화수소를 생성하기 위한 수소처리 공급물의 수소처리는, 특히 수소처리 공급물이 식물성 오일, 동물 지방, 미생물 오일 및/또는 이들의 조합을 포함하는 경우, 수소처리 유출물로부터 분리되는 기체 스트림으로 이어지는 다량의 기체 반응 생성물의 생성을 수반할 수 있다. 이들 반응 생성물의 예는, 가령, 지방산과 같은 유기 산소화물로부터 수소처리(HDO)에 의해 분해된 H_2O; 지방산과 같은 유기 산소화물의 탈카르보닐화 및 탈카르복실화에 의해 분리되는 CO 및 CO_2; 예를 들어, 글리세리드로부터 유래되거나 및/또는 분해에 의한 프로판; 메탄, 에탄, C4+ 탄화수소, 지방산 또는 이로부터 얻어지거나 희석에 사용되는 탄화수소와 같은 유기 산소화물의 다양한 분해 생성물; 일부 수소처리 공급물에 존재하는 유기 황 함유 화합물로부터의 수소탈황에 의해 분해되고/되거나 때때로 황화 수소처리 촉매의 활성을 유지하기 위해 첨가되는 H_2S; 및 식물성 기름, 동물성 지방, 미생물 오일 등과 같은 재생 가능한 수소처리 공급물에 전형적으로 존재하는 유기 질소 함유 화합물로부터의 수소탈질소화에 의해 분해된 NH_3를 포함할 수 있다. 추가적으로, 수소처리 유출물로부터 분리된 기체 스트림은, 상당한 양의 미사용(미반응) 수소(H_2)를 포함할 수 있다. 기체 스트림은 기체 스트림의 총 중량을 기준으로, 70 몰% 이상, 예를 들어 75 몰% 이상, 80 몰% 이상의 수소(H_2)를 함유할 수 있거나, 및/또는 H_2 함량은 95 몰% 미만, 예를 들어 90 몰% 미만일 수 있다.

[0085] 식물성 기름, 동물성 지방, 미생물 오일 등과 같은 재생 가능한 수소처리 공급물을 수소처리하는 것은, 재생 가능한 디젤 연료 성분뿐만 아니라 재생 가능한 항공 연료 성분을 생산하는 데에도 관심을 모으고 있다. 수소처리는 조정될 수 있어서, C16-C20의 백본 탄소 사슬 길이들을 갖는 지방산을 일반적으로 함유하는 가령, 식물성 기름, 동물성 지방, 미생물 오일 등과 같은 재생 가능한 수소처리 공급물로부터 C8-C15의 탄소 사슬 길이를 갖는 전형적인 항공 연료 범위의 탄화수소들의 수율을 증가시키기 위해 (재생 가능한 디젤 연료 성분의 생산에 비해) 더 많은 분해가 달성되게 할 수 있다. 원하는 항공 연료 범위 C8-C15 탄화수소 외에도 더 짧은 탄화수소(최대 C7의 탄소 수를 갖는 탄화수소)도 균열 증가로 인해 형성되며, 이는 예컨대 더 가혹한 수소처리 조건들, 예컨대 더 높은 온도 및/또는 압력, 또는 더 높은 분해 활성 및/또는 선택성을 갖는 촉매 또는 조촉매를 사용하여 달성된다.

[0086] 이러한 방법은, (디젤 연료 범위의 탄화수소를 생산하기 위해 최적화된 수소처리와 비교하여) 더 많은 항공 연료 범위의 파라핀의 획득을 위한 수소처리 동안의 증가된 분해는 C4+ 탄화수소의 형성뿐만 아니라 (공급물의 글리세롤 부분에서 유래하는 프로판에 추가로) 프로판의 형성을 증가시켜서, 전체 프로판 수율을 증가시키기 때문에 식물성 오일, 동물 지방, 미생물 오일 및/또는 이들의 조합을 포함하는 수소처리 공급물들로부터 고품질 프로판 조성물 및 연료 성분을 공동 생산하기에 특히 유익하다.

[0087] 또한, 방법에서 기체 및/또는 액체 스트림의 재활용을 제한할 필요 없이, 높은 양의 비말 동반(entrained) C4+ 탄화수소, 특히 C4-C6 탄화수소를 함유하는 기체 조성물로부터도 고품질 프로판 조성물을 생산할 수 있다.

[0088] 본 방법은 유연성을 제공하는 실제 생활의 다양한 조건에 특히 적합하므로 유닛들의 구성, 공정 조건 및/또는 공급 특성의 변화에 대한 선택이 회수된 프로판 조성물의 품질을 손상시키지 않도록 한다.

[0089] 바람직하게는, 다음을 포함하는 프로판 조성물과 연료 성분을 공동 생산하기 위한 방법이 제공된다:

[0090] (i) 선택적으로 탄화수소 희석제와 함께, 식물성 오일, 동물성 지방 및/또는 미생물 오일을 포함하는 수소처리 공급물을, 황화 수소처리 촉매를 사용하여, 적어도 수소탈산소화를 포함하는 촉매적 수소처리에 적용하여 수소처리 유출물을 획득하는 단계;

[0091] 수소처리 유출물을 기체-액체 분리하여, 적어도 H_2, H_2S, CO, CO_2, H_2O, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 기체 스트림, 및 C6-C30 탄화수소를 포함하는 액체 수소처리 스트림을 획득하는 단계;

[0092] H_2S, CO_2, H_2 제거를 위한 분리 및 건조를 위한 적어도 정제를 포함하는 전처리를 기체 스트림에 적용시켜서 H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 기체 조성물을 획득하는 단계 - H_2, 메탄, 에탄, 프로판 및 탄소수가 C4 이상인 탄화수소의 총량은, 기체 조성물의 전체 중량의 80 중량% 이상, 바람직하게는 85 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상임 - ; 및

[0093] (ii) 기체 조성물을 제1 증류 칼럼에 공급함으로써, 리보일러에 연결되지 않고 응축기에 연결된 적어도 하나의 제1 증류 컬럼, 및 응축기에 연결되지 않고 리보일러에 연결된 제2 증류 컬럼을 포함하는 열 결합 증류 시스템에서 기체 조성물을 증류시키고, 및 상기 제2 증류 칼럼으로부터 프로판 조성물을 회수하는 단계를 포함하고; 및

[0094] 상기 방법은, C6-C30 탄화수소를 포함하는 액체 수소처리된 스트림을, 선택적으로 적어도 수소이성질체화를 포함하는 추가의 촉매적 수소처리 후에, 분획화하여 가솔린 연료 성분, 항공 연료 성분 및/또는 디젤 연료 성분 중 하나 이상을 회수하는 단계를 추가로 포함한다.

[0095] 하나 이상의 연료 성분을 회수하는 것 외에도, 특히 가솔린 연료 성분, 항공 연료 성분, 및/또는 디젤 연료 성분(다양한 등급의 이들 연료 성분을 포함함) 중 하나 이상을 회수하는 것 외에, 또한 연료 성분 및/또는 가솔린 연료 성분, 항공 연료 성분, 또는 디젤 연료 성분 이외의 다른 탄화수소 조성물들이 본 개시내용에 따른 방법의 분획화로부터 회수될 수 있으며, 예를 들어 전기기술적 유체용 탄화수소 조성물 및/또는 해양 연료 성분과 같은 것이 회수될 수 있다.

[0096] 특정 실시예에서, 기체 스트림을 전처리하는 것은, 적어도 H_2S 및 CO_2를 제거하기 위한 정제, H_2 분리 및 건조하여, 건조된 H_2S, CO_2 및 H_2가 고갈된 기체 스트림을 기체 조성물로서 획득하는 것을 포함한다. 이를 달성하기 위해 WO2017045791 또는 WO2021110524에 개시된 것과 같이 통상적으로 사용되는 임의의 전처리 작업 및 장비가 사용될 수 있다. 기체 스트림의 전처리는, H_2S 및 CO_2를 제거하기 위한 적어도 정제를 포함할 수 있으며, 예컨대, 가능하게는 아민 스크러버를 사용하거나 예컨대, 정유소들에서 사용되는 다른 일반적인 유닛 작업을 사용하는 스위트닝(sweetening)에 의한 정제에 의한 NH_3와 같은 다른 불순물을 포함할 수 있다. 산성 가스(sour gas), 특히 H_2S의 존재는, 예를 들어 막 분리에 의해 수행될 수 있는 후속 H_2 분리에 선택적으로 사용되는 막 재료에 해로울 수 있다. 더욱이, CO_2 외에 H_2S가 존재하면, 증류에 의해 프로판에서 쉽게 분리될 수 없는 COS가 형성될 수 있다. COS의 형성은 평형 반응이므로, CO_2와 H_2S의 함량이 증가하고 H_2O의 함량이 감소하여 COS 쪽으로 반응이 이동한다. 따라서, 건조 전 CO_2와 H_2S를 제거함으로써 COS의 생성을 억제할 수 있다. 본 개시내용의 방법은, H_2S 및 CO_2가 고갈된 기체 스트림을 H_2 분리하고 건조하여, 건조된 H_2S, CO_2 및 H_2가 고갈된 기체 스트림과 분리된 H_2 스트림으로서 H_2가 풍부한 스트림을 획득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0097] H_2 분리는 선택막을 사용하여 수행하는 것이 바람직하다(선택적 막 분리). 그러나, H_2(및 선택적으로 동시에 다른 기체 성분)를 분리하기 위한 다른 방법은, 가령 변동 흡착(swing adsorption)과 같은 임의의 다른 적합한 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 수소 선택막은 바람직하게는 프로판보다 수소에 대해 선택적인데, 이는 그것이 우선적으로 대부분의 수소를 투과하고, 보유물 중 대부분의 프로판 및 C4+ 탄화수소를 거부한다는 점에서 그러하다. 막은 일반적으로 투과물 스트림(H_2가 풍부한 스트림)에서 더 높은 순도의 수소(H_2)를 생성하기 때문에 보유물 스트림에 약간의 수소(H_2)가 남아 있도록 작동된다. 존재하는 경우 프로판보다 가벼운 CO 및 탄화수소도 프로판과 함께 거부될 수 있으며, H_2O, CO_2, H_2S 및 NH_3는 막 유형 및 조건, 예컨대 막 분리의 온도와 압력에 따라 거부되거나 부분적으로 거부될 수 있다. 막횡단 투과(transmembrane permeation)의 원동력은, 투과측보다 공급측의 더 높은 압력에 의해 제공된다. 예를 들어, 공급측 압력은 10 bar(게이지) 이상, 예를 들어 30 bar(게이지) 이상, 또는 50 bar(게이지) 이상일 수 있고, 투과측 압력은 공급측 압력보다 1 bar 이상, 예컨대, 5 bar 이상, 10 bar 이상, 30 bar 이상 낮은 압력을 포함할 수 있다.

[0098] 건조는 H_2 분리 전에 수행할 수도 있고, H_2 분리 후에 건조할 수도 있다. 공정 효율성 측면에서 H_2 분리 후 건조하는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로 더 작은 건조 장비가 필요하므로 더 적은 공간과 투자 비용이 요구된다. 건조는 통상적으로 공지된 임의의 화학적 및/또는 물리적 방법, 예를 들어 흡착제 및/또는 물 흡수제를 사용하여 수행될 수 있다. 특히 바람직한 실시예 중 하나는, 분자체 탈수 베드를 사용한 건조를 포함한다.

[0099] 수소처리 공급물은: 식물성 오일, 동물성 지방, 미생물 오일, 원유, 열적으로, 가령 열촉매적으로, 및/또는 효소적으로 액화된 유기 폐기물 및 잔류물, 가령 바이오매스 폐기물 및 잔류물, 도시 고형 폐기물 및/또는 폐플라스틱, 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 바람직하게는 재생가능한 수소처리 공급물이 사용된다. 재생가능한 수소처리 공급물은, 특히, 일반적으로 유리 지방산 및/또는 글리세리드를 함유하는 오일(들) 및/또는 지방(들)을 함유하는 생물학적 원료에서 유래된 공급원료, 가령 식물 오일/지방, 채소 오일/지방, 동물 오일/지방, 생선 오일/지방 및/또는 조류 오일/지방, 및/또는 다른 미생물 공정으로부터의 오일/지방을 지칭한다. 상기 오일/지방에는 예를 들어, 유전적으로 조작된 조류 오일/지방, 다른 미생물 공정으로부터 유전적으로 조작된 오일/지방, 및/또는 또한 유전적으로 조작된 식물성 오일/지방이 포함될 수 있다. 가령 예를 들어, 알킬 에스테르(전형적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, sec-부틸 에스테르와 같은 C1 C5-알킬 에스테르)와 같은 이러한 물질의 성분들도 사용될 수 있다. 바람직하게는 식물성 오일, 동물성 지방, 미생물 오일 및/또는 이들의 조합을 포함하는 재생 가능한 수소처리 공급물이 사용된다.

[0100] 재생 가능한 수소처리 공급물에 사용 가능한 식물성 기름의 예는: 평지씨유, 카놀라유, 대두유, 코코넛유, 해바라기유, 팜유, 팜핵유, 땅콩유, 아마씨유, 참기름, 옥수수유, 양귀비씨유, 면실유, 대두유, 톨유, 옥수수유, 피마자유, 자트로파유, 호호바오일, 올리브유, 아마씨유, 카멜리나유, 홍화유, 바바수유, 브라시카카리나타유, 쌀겨유, 및 가령, 팜 올레인, 팜 스테아린, 팜 지방산 증류물(PFAD), 정제된 톨유, 톨유 지방산, 톨유 수지산, 톨유 불검화물, 톨유 피치(TOP)와 같은 위에서 언급한 오일의 분획 및 잔류물, 식물 기원의 사용된 식용유를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다. 재생 가능한 수소처리 공급물에 사용 가능한 동물성 지방의 예에는 우지, 라드, 황색 그리스, 갈색 그리스, 어유, 가금류 지방 및 동물 유래 식용유가 포함되지만 이에 국한되지는 않는다. 재생 가능한 수소처리 공급물에 사용 가능한 미생물 오일의 예는 조류 지질, 진균 지질 및 박테리아 지질을 포함한다.

[0101] 식물성 오일, 동물성 지방, 미생물 오일 및/또는 이들의 임의의 조합은, 일반적으로 지방산의 에스테르, 글리세리드, 즉 지방산의 글리세롤 에스테르, 인지질, 당지질, 스핑고지질 등을 포함하는 C10-C24 지방산을 포함한다. 글리세리드는 구체적으로 모노글리세리드, 디글리세리드 및 트리글리세리드를 포함할 수 있다. 수소화 시 글리세리드의 글리세롤 백본은 일반적으로 재생 가능한 프로판으로 전환된다. 따라서, 본 개시내용은 또한, 재생 가능한 수소처리 공급물로부터 재생 가능한 프로판 조성물을 생산하는 방법에 관한 것이다.

[0102] 본 개시내용은 수소처리 공급물의 조성 및 작동 조건을 쉽게 조정할 수 있는 유연한 공정을 제공하여, 가솔린 연료 성분, 항공 연료 성분 및/또는 디젤 연료 성분, 및 고품질 프로판 조성물을 현재의 또는 예상되는 시장 수요를 가장 잘 충족시키는 비율로 획득하도록 한다.

[0103] 수소처리 공급물 또는 그 구성 공급물 중 임의의 것, 특히 식물성 기름, 동물성 지방, 미생물 기름, 원유, 열촉매적 및/또는 효소적으로 액화된 유기 폐기물 및 잔류물, 가령 바이오매스 폐기물 및 잔류물, 도시 고형 폐기물 및/또는 폐플라스틱 및 이들의 조합에서 선택된 공급물들 중 하나 이상은, 수소처리를 받기 전에 정제 전처리를 받을 수 있다. 이러한 정제 전처리는: 세척, 검 제거, 표백, 증발, 증류, 분획화, 렌더링, 열 처리, 여과, 흡착, 부분 수소탈산소화, 부분 수소화, 가수분해, 에스테르교환, 원심분리 및/또는 침전 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 이러한 전처리 방법은 S, N, P, 금속 및/또는 준금속(예컨대, Si), 피치, 고체 및/또는 불포화 결합을 포함하는 화합물을 포함하는 불순물을 제거하는 데 간단하고 효과적이다. 수소처리 공급물에 이러한 불순물이 증가된 양으로 존재하면 수소처리 촉매의 비활성화가 촉진될 수 있으며, 불포화 결합을 함유한 화합물의 함량이 증가하면 수소처리에서 온도 제어가 복잡해질 수 있다.

[0104] 수소처리 공급물 또는 그 구성 공급물 중 임의의 것은 선택적 정제 전처리 전에 탄화수소 희석제와 조합될 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 수소처리 공급물은 수소처리 전에 희석제와 조합될 수 있거나, 또는 희석제는 수소처리에 직접 공급될 수 있다. 탄화수소 희석제는, 예를 들어 광물 기원의 희석제(화석 희석제), 생물학적 기원의 희석제(가령, 재생 파라핀) 또는 바람직하게는 수소처리의 임의의 생성물 스트림 또는 유출물로부터 분리 및 재활용된 탄화수소일 수 있다. 수소처리에서 분해가 증가하는 경우, 수소처리 유출물(들)의 재활용 부분은, 특히 C4-C6 탄화수소의 증가된 양을 함유할 수 있다. 본 방법은, 공정 공급물에서 C4-C6 탄화수소의 증가에도 불구하고 우수한 수율 및 프로판 회수율로 고순도 프로판 조성물을 생산할 수 있다는 점에서 유익하다.

[0105] 촉매적 수소처리에서는 황화 수소처리 촉매가 사용될 수 있다. 촉매의 황화 상태는 바람직하게는, 황 함유 화합물을 수소처리 공급물 및/또는 탄화수소 희석제에 첨가하고/하거나 H_2 가스를 따라 및/또는 별도로 수소처리 반응기에 공급함으로써 유지된다. 일반적으로 황 함유 화합물은 H_2S이다. 특정 실시예에서, 원소 S로서 계산된 수소처리 공급물의 황 함량은: 10 내지 10000 w-ppm, 바람직하게는 10 내지 1000 w-ppm, 더 바람직하게는 10 내지

500 w-ppm, 훨씬 더 바람직하게는 10 w-ppm 내지 300 w-ppm, 더욱 더 바람직하게는 10 내지 200 w-ppm, 가장 바람직하게는 20 내지 100 w-ppm이다. 이 범위 내로 황 함량을 조절함으로써 탈탄 반응의 발생을 조절하거나 억제할 수 있으며, 공급물 내 황 함량이 낮을수록 COS 생성을 조절하거나 억제하는 데에도 유리하다. 즉, 최소량의 황은, (고온을 필요로 하지 않고) 수소처리에 황화 촉매가 사용되는 실시예에서, 충분한 촉매 활성을 보장하는 한편, 예를 들어 10000 w-ppm 또는 1000 w-ppm의 황 함량을 초과하지 않는 것은 COS로 변환될 수 있는 (다량의) H_2S의 형성을 억제할 수 있어서, 수소처리 후 H_2S의 양을 줄이기 위해 더 적은 노력만이 필요하다. 원소 S로 계산된 수소처리 공급물 내 황의 함량은 EN ISO 20846에 따라 결정될 수 있다. 단계 (i)에서 기체 스트림을 전처리할 때 제거될 수 있는 H_2S는 회수되어 본 명세서에서 사용되는 황화 금속 촉매의 활성을 유지하기 위한 황 공급원으로서 수소처리로 재순환될 수 있다.

[0106] 수소처리 조건은, 수소처리가 포화 탄화수소(파라핀), 특히 n-파라핀 및/또는 이소파라핀, 바람직하게는 항공 연료 범위의 탄소수를 갖는 것을 제공하도록 선택되는 것이 바람직하다.

[0107] 수소탈산소화 또는 수소이성질체화와 같은 수소처리를 위한 많은 조건이 당업자에게 알려져 있다. 수소처리는, 가령 황화 금속 촉매와 같은 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다. 촉매는 Mo 또는 W와 같은 하나 이상의 VI족 금속, 또는 Co 또는 Ni와 같은 하나 이상의 VIII족 비귀금속을 포함할 수 있다. 촉매는 임의의 편리한 지지체(support), 가령 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 무정형 탄소, 분자체 또는 이들의 조합 상에 지지될 수 있다. 일반적으로 촉매의 금속은, 금속 산화물(들)로서 지지체에 함침되거나 침착된다. 황화 금속 촉매가 필요한 경우, 금속 산화물(들)은 일반적으로 그들의 황화물로 전환된다.

[0108] 수소탈산소화를 위한 전형적인 촉매의 예는: 몰리브덴 함유 촉매, NiMo, CoMo 및/또는 NiW 촉매가 있으며; 알루미나 또는 실리카 상에 지지되지만, 많은 다른 수소탈산소화 촉매가 당업계에 공지되어 있으며, NiMo 및/또는 CoMo 촉매와 함께 또는 비교되어 기재되어 있다. 수소탈산소화는 바람직하게는 황화 NiMo 또는 황화 CoMo를 포함하는 촉매와 같은 황화 수소처리 촉매의 영향 하에 수소(H_2) 가스의 존재하에 수행된다. 수행되는 경우 수소이성질체화를 위한 일반적인 촉매의 예는 SAPO-11 또는 SAPO-41 또는 ZSM-22 또는 ZSM-23 또는 페리에라이트와 Pt, Pd 또는 Ni 및 Al_2O_3 또는 SiO_2를 함유하는 촉매이다. 수소이성질체화는 바람직하게는 Pt/SAPO-11/Al_2O_3, Pt/ZSM-22/Al_2O_3, Pt/ZSM-23/Al_2O_3 또는 Pt/SAPO-11/SiO_2의 영향하에 수행된다.

[0109] 수소처리는 10 내지 200 bar, 바람직하게는 30 내지 100 bar 범위에서 선택된 수소 압력, 200 ℃ 내지 500 ℃ 범위, 바람직하게는 250 ℃ 내지 400 ℃ 범위에서 선택된 온도 및 0.1 내지 10 h^{-1}(v/v)의 공급 속도(feed rate)(액체 시간당 공간 속도) 하에서 수행될 수 있다.

[0110] 1 내지 200 bar(또는 바람직하게는 10 내지 100 bar, 보다 바람직하게는 30 내지 70 bar) 범위로부터 선택되는 (H_2 부분) 압력을 제공하도록 수소(H_2)를 수소처리에 공급함으로써, 효율적인 HDO, HDN(수소탈질화) 및 HDS(수소탈황) 반응이 탈탄 및/또는 분해 반응을 제어 및 낮은 수준으로 유지하면서 보장될 수 있다.

[0111] 실시예에서, 수소처리는 수소탈산소화 및 수소이성질체화를 포함하며, 수소탈산소화는: 10 내지 100 bar, 바람직하게는 30 내지 70 bar 범위로부터 선택된 수소 압력과, 200℃ 내지 400℃, 바람직하게는 250℃ 내지 350℃, 더욱 바람직하게는 280℃ 내지 340℃ 범위에서 선택된 온도와, 0.1 h^{-1} 내지 10 h^{-1}, 바람직하게는 0.1 h^{-1} 내지 3.0 h^{-1}, 보다 바람직하게는 0.2 h^{-1} 내지 2.0 h^{-1} 범위의 액체 시간당 공간 속도 하에서 수행될 수 있고, 수소이성질체화는 10 내지 150 bar, 바람직하게는 30 내지 100 bar 범위에서 선택된 수소 압력과, 200℃ 내지 500℃ 범위, 바람직하게는 280℃ 내지 400℃ 범위에서 선택된 온도와, 0.1 h^{-1} 내지 10 h^{-1}의 액체 시간당 공간 속도에서 수행될 수 있다.

[0112] 본 방법은 수소처리, 예컨대 수소이성질체화의 심각도가, 기체 스트림의 분리 및 전처리를 본질적으로 변경하거나 조정할 필요 없이 선택적으로 회수된 가솔린, 항공 및/또는 디젤 연료 성분의 시장 수요에 따라 원활하게 조정될 수 있으며 이와 동시에 고품질 프로판 조성물을 지속적으로 획득할 수 있다.

[0113] 특히 식물성 기름, 동물성 지방 및/또는 미생물 오일을 포함하는 수소처리 공급물에, 예를 들어 위에서 설명한 바와 같이 특히 적어도 수소탈산소화를 포함하는 촉매적 수소처리를 실시한 후, 프로판은 수소처리 유출물에 다양한 기체 성분들 중 하나로 존재할 것이다. 이어서, 수소처리 유출물은 기체-액체 분리되어서, 예를 들어 H_2, H_2S, CO, CO_2, H_2O, 메탄, 에탄, 프로판 및/또는 탄소수가 C4 이상인 탄화수소를 포함하는 적어도 하나의 기체

스트림과, 선택적으로 액체 수소처리된 스트림(전형적으로 C6-C30 탄화수소를 포함함)을 획득할 수 있다. 편리하게는, 기체 스트림을 전처리하여 예를 들어, H_2가 풍부한 스트림을 분리함으로써, 기체 조성물을 획득한다.

[0114] 바람직한 실시예에서, 기체-액체 분리는 0℃ 내지 500℃, 바람직하게는 15℃ 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 15℃ 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 15℃ 내지 65℃ 범위에서 선택된 온도와, 바람직하게는 1 내지 200 bar(게이지), 더욱 바람직하게는 10 내지 100 bar(게이지), 또는 30 내지 70 bar(게이지) 범위에서 선택된 압력에서 수행된다. 기체-액체 분리 단계에서 압력이 높을수록 및/또는 온도가 낮을수록, 기체 스트림 및 기체 조성물 내 중질 성분(예컨대, C4+ 탄화수소)의 양이 낮아진다.

[0115] 기체-액체 분리는, 수소처리 유출물이 수소처리 반응기 또는 반응 구역을 떠난 후 별도의 단계 및/또는 통합 단계로서, 예를 들어 수소처리 반응기 또는 반응 구역 내에서 수행될 수 있다. HDO 동안 형성되고 잠재적으로 새로운 수소처리 공급물로부터 운반된 물의 대부분은, 예를 들어 기체-액체 분리 단계에서 워터 부트(water boot)를 통해 제거될 수 있는 반면, 일반적으로 미량이 기체 스트림에 동반된다.

[0116] 수소처리 유출물을 기체-액체 분리하여 획득된 기체 스트림은: HDO 및/또는 탈탄 반응으로부터의 H_2O, CO_2 및 CO와 같은 수소처리 반응 생성물, 수소처리에서 소비되지 않은 H_2, 촉매 황화 첨가제 또는 수소처리 공급물 중 황 함유 화합물을 위한 첨가제로부터 생성된 H_2S, 수소처리 공급물 중 질소 함유 화합물로부터 생성된 NH_3, 수소처리 공급물 및 선택적 희석제의 분해에 의해 생성된 메탄, 에탄, 프로판 및 C4+ 탄화수소, 및 지방산 글리세리드를 포함하는 수소처리 공급물 내 존재하는 글리세린 부분(moiety)의 HDO로부터 생성된 프로판을 함유할 수 있다. 기체 스트림 중 프로판의 함량은, 예를 들어 주로 지방산 글리세리드를 함유하는 수소처리 공급물을 사용함으로써, 수소처리 공급물 중 선택적 희석제의 양을 감소시킴으로써, 수소처리 조건의 엄격성을 증가시킴으로써 및/또는 더 높은 분해 활성 및/또는 선택성을 갖는 촉매나 조촉매(co-catalyst)를 사용하여 향상될 수 있다.

[0117] 기체 스트림 또는 기체 조성물은, 적어도 C4의 탄소수를 갖는 비말동반(entrained) 탄화수소를 포함한다. 특정 상황에서, 예를 들어 수소처리가 항공 연료 성분을 생성하기 위해 최적화된 조건 하에서 수소탈산소화 및 수소이성질체화를 포함하는 경우, 또는 수소처리가 분해 경향이 높은 촉매 또는 조촉매를 사용하는 수소탈산소화를 포함하는 경우, 기체 스트림 또는 기체 조성물은 상대적으로 많은 양의 C4+ 탄화수소를 포함할 수 있다.

[0118] 기체 스트림 또는 기체 조성물에 동반된 C4+ 탄화수소는: 부탄, 2-메틸프로판, 펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 헥산, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2,3-디메틸부탄, 2,2-디메틸부탄을 포함하지만 이에 국한되지 않는 C4 내지 C6 탄화수소를 포함할 수 있다. 추가로, 기체 스트림 또는 기체 조성물은, 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소, 예를 들어 C7-C10 탄화수소를 포함할 수 있지만, 그 양은 일반적으로 매우 적다.

[0119] 기체 스트림은 바람직하게는, 기체 스트림의 물질 총량을 기준으로, 적어도 1 몰% 프로판, 예컨대 적어도 3 몰% 프로판 및/또는 25 몰% 이하 프로판, 예컨대 20 몰% 이하, 또는 15 몰% 이하를 함유한다. 실시예에서, 기체 스트림은 식물성 기름, 동물성 지방 및/또는 미생물 오일을 포함하고, 수소처리 공급물의 총 중량에 대해 2 중량% 내지 60 중량%의 글리세롤 등가 함량을 갖는 수소처리 공급물로부터 유래되며, 기체 스트림의 프로판 함량은 종종 25 몰% 이하이다. "수소처리 공급물의 총 중량에 대한 글리세롤 등가 함량(glycerol-equivalent content relative to the total weight of the hydrotreatment feed)"이라는 용어는, 수소처리 공급물 중 글리세롤 및/또는 글리세롤 기반 부분의 함량을 의미하며, 이 용어는 모든 글리세롤(또는 글리세롤 기반) 부분(즉, 유리 글리세롤 및/또는 모노글리세리드, 디글리세리드 또는 트리글리세리드 내의 글리세롤 부분, 및/또는 예를 들어 글리세롤계 부분 1-프로판올, 2-프로판올, 1,2-프로판 디올 또는 1,3-프로판 디올과 같은 부분적으로 탈산소화된 글리세롤 및/또는 이들의 에스테르)은 탈양성자화된 글리세롤(M=89.07g/몰)로 존재하는 것처럼 계산된다. 즉, 글리세롤 등가 함량은: 글리세롤 등가 함량 = (글리세롤 기반 부분들의 몰량[mol])* 89.07 g/몰/(수소처리 공급물의 총 질량[g])과 같이 계산될 수 있다.

[0120] 기체-액체 분리로부터 획득될 수 있는 액체 수소처리된 스트림은, 적어도 C6-C30 탄화수소, 전형적으로 주로 C6-C30 파라핀을 포함할 수 있다. 바람직하게는 C6-C30 탄화수소를 포함하는 액체 수소처리된 스트림은, 적어도 수소이성질체화를 포함하는 추가 촉매적 수소처리를 거친다. 이러한 실시예에서, 우수한 저온 특성을 갖는 액체 연료 성분들을 얻을 수 있다. 추가 수소처리로부터의 추가 수소처리 유출물로부터 분리된 추가 기체 스트림은, 선택적으로 전처리를 받기 전 또는 후에 주요(제1) 수소처리로부터의 기체 스트림과 조합될 수 있다.

[0121] 도 1은 예시적인 실시예에 따른 단계 (ii)의 증류의 개략도를 도시한다. 도 1에서, 전술한 바와 같은 건조된 H_2S, CO_2 및 H_2가 고갈된 기체 스트림(도 2의 432)과 같은 기체 조성물(110)이 열 결합 증류 시스템(100)에 공급

된다. 기체 조성물(110)은, 프로판보다 경질 화합물을 분리하도록 구성된 리보일러(응축기 컬럼) 없이 응축기(211)가 제공되는 제1 증류 컬럼(210)에 공급된다. 기체 조성물의 유입구 아래에 있는 응축기 컬럼(210)은, 응축기 컬럼의 바닥 섹션(bottom section)으로 지칭되고, 상기 공급물 유입구 위의 응축기 컬럼(210)은 응축기 컬럼의 상부 섹션(top section)으로 지칭된다. 응축기 컬럼 바닥은, 액체 공급물(120)로서, 제1 펌프(310)를 사용하여 응축기 컬럼(210)으로부터, 리보일러(212)는 있지만 응축기(리보일러 컬럼)는 없고, 프로판보다 중질의 화합물을 분리하도록 구성된 제2 증류 컬럼(220)의 바닥 섹션으로 펌핑된다. 제품 방출구(프로판 조성물 방출구) 아래의 리보일러 컬럼(220)은, 리보일러 컬럼의 바닥 섹션으로 지칭되고, 제품 방출구 위의 리보일러 컬럼(220)은 리보일러 컬럼의 상부 섹션으로 지칭된다. 리보일러 컬럼(220)의 바닥 섹션에서, 응축기 컬럼(210)의 바닥 섹션으로 증기 비등물(130)이 전달(conduct)되는데, 바람직하게는 리보일러 컬럼(220)과 응축기 컬럼(210) 사이의 압력차를 추진력으로 이용한다. 리보일러 컬럼 오버헤드는 리보일러 컬럼(220)으로부터 응축기 컬럼(210)의 상부 섹션까지 증기 공급물(150)로서 전달되며, 바람직하게는 리보일러 컬럼과 응축기 컬럼(220, 210) 사이의 압력 차이를 추진력으로 사용한다. 증기 공급물(150)의 유입구 아래에 있는 응축기 컬럼의 상부 섹션으로부터, 액체 환류(140)가 제2 펌프(320)를 사용하여 리보일러 컬럼(220)의 상부 섹션으로 펌핑된다. H_2, CO, CO_2, CH_4 및 에탄을 포함하는 경질 화합물의 스트림이 응축기 컬럼 오버헤드 증기(160)로 배출되고, C4+ 탄화수소를 포함하는 중질 화합물의 스트림은 열 결합 증류 시스템(100)으로부터 리보일러 컬럼 바닥(170)으로 배출된다. 프로판 조성물(180)이 리보일러 컬럼(220)의 제품 트레이로부터 측면 배출물(side draw)로서 회수된다.

[0122] 도 2는 본 개시내용의 방법의 예시적인 실시예의 개략도를 도시한다. 도 2에서는 선택적 단계 또는 처리 중 일부가 점선으로 표시되어 있다. 도 2에는 단계 (i)와 관련하여 전술한 바와 같은 식물성 기름, 동물성 지방 및/또는 미생물 오일의 수소처리 공급물(410)이 제공되며, 이 수소처리 공급물(410)은 선택적으로 정제 전처리(510)를 거친다. 선택적으로 정제된 수소처리 공급물(410)은 수소처리(520)에 공급된다. 수소처리 유출물(420)은 기체-액체 분리(530)에 공급되어 기체 스트림(430) 및 액체 수소처리된 스트림(440)을 얻는다. 액체 수소처리된 스트림(440)의 적어도 일부는, 선택적으로 전술한 바와 같이 추가 수소처리(540)를 실시한 후, 분획화(550)로부터 적어도 항공 연료 성분(650), 및 선택적으로 또한, 디젤 연료 성분(660) 및/또는 가솔린 연료 성분(도 2에 도시되지 않음)을 회수하기 위해, 분획화(550)를 거친다. 추가 수소처리 단계로부터의 유출물, 즉 액체 수소처리된 스트림(440)의 수소처리로부터의 유출물은, 기체-액체 분리(도 2에 도시되지 않음)에 공급되어 추가의 기체 스트림 및 추가의 액체 수소처리된 스트림을 얻을 수 있다. 분획화(550)를 거치지 않은 추가 액체 수소처리된 스트림(도 2에는 도시되지 않음)의 일부 및/또는 분획화(550)로부터의 탄화수소의 추가 분획(670)은, 선택적으로 희석제로서 수소처리(520)로 재순환될 수 있다. 선택적으로, 액체 수소처리된 스트림(440)의 일부는, 추가의 수소처리(540) 또는 분획화(550)를 거치지 않고 수소처리(520)로 재순환될 수 있다. 기체 스트림(430)은 기체 스트림(430)으로부터 적어도 H_2S 및 CO_2를 제거하기 위한 정제(560)를 포함하는 전처리에 공급되고, 그에 따라 H_2S 및 CO_2가 고갈된 기체 스트림(431)을 획득한다. H_2S 및 CO_2가 고갈된 기체 스트림(431)은, 전처리의 일부로서, H_2 분리 및 건조(570)에 공급되어, 건조된 H_2S, CO_2 및 H_2가 고갈된 기체 스트림(432) 및 H_2가 농축된 스트림(433)을 획득한다. H_2가 농축된 스트림(433)(또는 이의 일부)은 선택적으로 수소처리(520) 및/또는 추가 수소처리(540)로 재순환된다. 건조된 H_2S, CO_2 및 H_2가 고갈된 기체 스트림(432)은, 프로판 조성물(180)을 회수하기 위해 리보일러 칼럼(220) 및 응축기 칼럼(210)을 포함하는 열 결합 증류 시스템 내에서 분획화 증류로 기체 조성물로서 공급되고, 여기서 열 결합 증류 시스템 내의 응축기 칼럼(210)은 리보일러 칼럼(220)에 액체 스트림(들)(450)(액체 공급물(120) 및 액체 환류(140))을 제공하도록 구성되고, 리보일러 칼럼(220)은 응축기 칼럼(210)에 증기 스트림(들)(460)(증기 비등물(130) 및 리보일러 칼럼 오버헤드(증기 공급물)(150))을 제공하도록 구성된다. 응축기 칼럼(210) 오버헤드 증기(160), 즉 H_2, CO, CO_2, CH_4 및 에탄을 포함하는 경질 화합물의 스트림과, 리보일러 컬럼(220) 바닥(170), 즉 C4+ 탄화수소를 포함하는 중질 화합물의 스트림은, 열 결합 증류 시스템에서 빠져나간다.

[0123] **실시예들**

[0124] 이하의 실시예들은, 청구된 발명을 더 잘 설명하기 위해 제공되며 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 특정 물질이 언급되는 정도는 단지 예시를 위한 것이며, 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다.

[0125] 다양한 양의 중질 테일(heavy tail), 즉 탄소수가 C4 이상인 탄화수소(C4+ 탄화수소)를 포함하는 가스 조성물로부터 재생 가능한 고순도 프로판 조성물을 분리하는 방법이 연구되었다.

[0126] 식물성 오일, 동물성 지방 및 탄화수소 희석제를 포함하는 수소처리 공급물을 수소탈산소화한 후, 수소처리 유

출물을 기체-액체 분리 및 수성상 제거하여 기체 스트림과 액체 수소처리된 스트림을 획득하였다. 기체 스트림은, H_2, 메탄, 에탄, 프로판, H_2O, H_2S, CO_2, CO, NH_3 및 C4+ 탄화수소로 구성되었으며, 표 1에 나타낸 바와 같은 주요 성분들을 갖는 기체 조성물을 제공하기 위해, WO2021110524에 개시된 바와 같은 각각의 공정 단계들을 사용하여, 감미 및 암모니아 제거, H_2 회수 및 건조 작업들을 적용하여 정제되었다. 제공된 기체 조성물의 생체 탄소 함량은 EN 16640(2017)에 따라 결정된 기체 조성물 내 탄소의 총 중량(TC)을 기준으로 약 100 중량%였다.

[0127] [표 1] 증류에 대한 기체 조성물의 공급 속도 및 그 주요 구성성분들. C3은 프로판을 나타낸다.

증류를 위한 공급물	kg/h	9517
H_2	중량%	5.6
N_2	중량%	<1
CO	중량%	5.8
CO_2	중량%	<1
CH_4	중량%	2.9
C2	중량%	2.0
C3	중량%	73.2
C4	중량%	4.5
C5	중량%	2.9
C6+	중량%	2.2

[0128]

[0129] 증류에 대한 공급 속도(feed rate)로 9517 kg/h를 사용하여 표 1의 기체 조성에 대해 ASPEN PLUS를 사용하여 시뮬레이션이 수행되었다. 이 공급 속도를 사용하는 경우, 표 1의 가스 조성물에서 C4+ 탄화수소의 중질 테일의 속도는 약 910 kg/h였다. 생성된 프로판 조성물 중 최대로 허용된 C4+ 탄화수소 함량은 0.3 중량%로 설정되었으며, 프로판 함량은 약 96 중량%를 목표로 하였다. 예를 들어, 촉매 업그레이드에 사용하기 위해서는, 이와 같이 프로판 함량이 높고 C4+ 탄화수소 함량이 낮은 프로판 조성물들이 바람직하다.

[0130] 시뮬레이션에서, 증류 공급물로서 위에서 언급한 기체 조성물은, 2개의 컬럼을 갖는 도 1에 도시된 증류 시스템에 대응하는 열 통합 또는 열 결합 증류 시스템에서 증류되었다: 20 미만의 이론판(theoretical plates)을 갖는 리보일러가 아닌 하나의 응축기가 제공되는 하나의 응축기 칼럼, 및 -70° C 내지 120° C에서 선택된 약 150° C의 온도 구배와, 약 3200 내지 3600 kPa 중에서 선택되는 약 50 kPa의 압력 구배를 사용하여 작동되는 응축기 컬럼(제1 증류 컬럼)과 응축기의 조합; 및 하나의 리보일러 컬럼(제2 증류 컬럼) 20 초과의 이론판(theoretical plates)을 갖는 응축기가 아닌 하나의 리보일러가 제공되는 하나의 리보일러 칼럼(제2 증류 칼럼), 및 0° C 내지 180° C에서 선택된 약 90° C의 온도 구배와, 약 3300 내지 3700 kPa 중에서 선택되는 약 20 kPa 미만의 압력 구배를 사용하여 작동되는 리보일러 컬럼과 리보일러의 조합. 리보일러 컬럼과 리보일러의 조합의 최저 압력은, 응축기 컬럼과 응축기의 조합의 최고 압력보다 약 50 kPa 높게 설정되었으며, 리보일러 사용량(duty)은 초기값 ~702 kW로 설정되었다. 컬럼들 사이의 증기 흐름은, 리보일러 컬럼에서 응축기 컬럼으로 단방향이었고, 컬럼들 사이의 액체 흐름은 응축기 컬럼에서 리보일러 컬럼으로 단방향이었다.

[0131] 중질 테일(C4+)의 양을 점진적으로 증가시킴으로써 추가 시뮬레이션이 수행되었고, 이는 예컨대, 수소처리 조건, 촉매 및/또는 공급물 조성이 공급물의 분해를 촉진하도록 하고, 그럼으로써 수소처리 유출물로부터 분리된 기체 스트림 내 중질 테일의 양을 증가시키는 상황들을 예시한다. 회수된 재생 가능한 프로판 조성물의 화학적 조성 및 수율뿐만 아니라 프로판 회수율들이 표 2에 표시된다.

[0132] [표 2] 초기 리보일러 사용량을 갖는 열 결합 증류 시스템에 의한 증류로부터 회수된 프로판 조성물과, 대응하는 프로판 조성물 수율. C3은 프로판을 나타낸다.

		열 결합 증류						
		CO_2	C3	C4+	C5+	프로판 조성물의 수율	C3 회수율	추가 중질 테일이 없는 경우 수율의 %*
추가 중질 테일의 공급 속도 kg/h	공급물 내의 중질 테일의 양 중량%	중량 ppm	중량 %	중량 %	중량 %	kg/h	중량 %	%
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%

[0133]

[0134] * [x kg/h의 추가 중질 테일에서의 수율] / [0kg/h의 추가 중질 테일에서의 수율]

[0135] 표 2에서 볼 수 있듯이, 열 결합 증류 시스템은, 증류 공급물에 있는 중질 테일의 양과 관계없이, 순도가 높고, 재생 가능한 프로판 조성물의 총 중량을 기준으로 95 중량% 이상/ 약 96 중량% 정도의 높은 프로판 함량을 갖는 재생 가능한 프로판 조성물을 획득하도록 작동될 수 있다. 또한, 획득된 프로판 조성물에 잔존하는 C4+ 탄화수소의 양을 목표치 이내로/낮게 유지할 수 있었다. 특히, 탄소수가 C5 이상인 탄화수소(C5+ 탄화수소)의 함량을 낮게 유지할 수 있었다. 추가된 추가적인 중질 테일이 최대 약 700 kg/h(약 17.0 중량%의 공급물 내 C4+ 탄화수소 함량에 대응함)일 때, 프로판 조성물의 수율은 6.0 t/h 이상으로(추가적인 중질 테일 없이 회수 가능한 수율의 약 90% 이상에 대응함) 우수하였다. 추가적인 중질 테일의 양이 약 850 kg/h 이상이면(18.5 중량% 이상의 공급물 중의 C4+ 탄화수소 함량에 대응함), 프로판 조성물의 수율은, 추가적인 중질 테일 없이 회수 가능한 수율의 70% 미만으로 떨어졌다. 공급물이 883 kg/h(공급물 내 C4+ 탄화수소 함량이 18.8 중량% 이상에 대응함)보다 더 많은 중질 테일을 함유하는 경우, 리보일러 사용량을 늘려야 하므로 공정이 덜 에너지 효율적이게 만든다. 이를 입증하기 위하여, 28.2% 더 높은 리보일러 사용량(duty)을 이용하여 추가적인 일련의 시뮬레이션들이 수행되었다(결과는 표 3에 표시된다).

[0136] [표 3] 리보일러 사용량이 28.2% 더 높은 열 결합 증류 시스템에 의한 증류로부터 회수된 프로판 조성물과, 대응하는 프로판 조성물 수율. C3은 프로판을 나타낸다.

		열 결합 증류						
		CO_2	C3	C4+	C5+	프로판 조성물의 수율	C3 회수율	추가 중질 테일이 없는 경우의 수율의 %*
추가 중질 테일의 공급 속도 kg/h	공급물 내의 중질 테일의 양 중량%	중량 ppm	중량 %	중량 %	중량 %	kg/h	중량 %	%
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%

[0137]

[0138] * [x kg/h의 추가 중질 테일에서의 수율] / [0kg/h의 추가 중질 테일에서의 수율]

[0139] 표 3에서, 더 높은 에너지 소비(리보일러 사용량)에 따라, 가스 조성물의 추가 중질 테일의 양과 관계없이, 심지어는 기체 조성물 중 C4+ 탄화수소 함량이 약 25 중량%만큼 높은 경우라도 프로판 조성물의 목표된 높은 프로판 함량 및 낮은 C4+ 탄화수소 함량에 도달하였다는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 가장 높은 프로판 조성물 수율은, 추가 중질 테일이 추가되지 않은 상태에서 회수 가능한 수율의 최대 91%였다. 따라서, 기체 조성물(증류 공급물)의 중질 테일 함량(최대 16.0 중량%)이 최적이며, 그 이상에서는 리보일러 사용량 증가와 관계없이 프로판 조성물 수율이 감소한다.

[0140] 비교예의 시뮬레이션 테스트로서, 위의 표 2에 설명된 바와 같이 가장 낮은 중질 테일 함량들을 갖는 재생 가능한 증류 공급물들 중 4개가, 응축기 및 리보일러 둘 다가 제공되는 하나의 극저온 증류 컬럼을 갖는 WO2017045791 또는 WO2021110524에 개시된 승압된 증류 시스템에 공급되었다. 각 증류 공급물의 비교예의 증류로부터 회수된 재생 가능한 프로판 조성물 및 그 수율이 표 4에 표시된다.

[0141] [표 4] 비교예의 증류로부터 회수된 비교예의 프로판 조성물과, 대응하는 프로판 수율. C3은 프로판을 나타낸다.

		비교예의 증류						
		CO_2	C3	C4+	C5+	프로판 조성물의 수율	C3 회수율	추가적인 중질 테일이 없는 발명 실시예의 수율의 %*
추가 중질 테일의 공급 속도 kg/h	공급물 내의 중질 테일의 양 중량%	중량 ppm	중량 %	중량 %	중량 %	kg/h	중량%	%
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%

[0142]

[0143] * [x kg/h의 추가 중질 테일에서의 수율] / [0kg/h의 추가 중질 테일에서의 수율(표 2)]

[0144] 표 4로부터 프로판 조성물 중 목표 C4+ 탄화수소 함량에 도달하는 것이 가능했지만, 이에 도달하면 프로판 함량도 또한, 증가하여, 프로판 조성물의 목표 사용에 필요하지 않은 경우, 프로판 조성물의 과도한 품질 및 감소된 수율로 이어진다는 것을 확인할 수 있다. 비교예의 증류로 회수 가능한 프로판 조성물의 수율은, 추가적인 중질 테일이 첨가되지 않은 공급물로부터 열 결합 증류 시스템으로 회수 가능한 수율에 비해 다소 낮으며, 공급물에서 증가된 추가적인 중질 테일에 따른 수율의 감소는, 열 결합 증류 시스템에 의해 회수 가능한 수율의 감소와 비교할 때 더 크다. 또한, 비교예의 증류를 사용할 때의 프로판 회수율은, 열 결합 증류 시스템을 사용할 때보다 낮다. 또한, 비교예의 증류를 사용하여 도달된 C5+ 탄화수소 함량은, 표 2 및 3에 비해 더 높은 수준에 있었으며, 이는 표 4에 보고된 프로판 조성물이 특정 용도에 부적합하게 만들 수 있다.

[0145] 개선된 프로판 조성 수율 외에도, 비교예의 증류에 비해 열 결합 증류를 사용하면 응축기 및 리보일러 사용량의 상당한 절감이 달성되었다. 표 2와 4에 보고된 증류의 응축기 및 리보일러 사용량은 각각 표 5에 표시된다.

[0146] [표 5] 열 결합 증류 시스템과 비교예의 증류 시스템의 응축기 및 리보일러의 사용량

	비교예의 증류		열 결합 증류			
중질 테일	QC	QR	QC	QR	절감량 QC	절감량 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

[0147]

[0148] QC=응축기 사용량; QR=리보일러 사용량

[0149] 표 5에서 확인할 수 있듯이, 응축기 사용량에 대한 절감의 범위는 대략 3500 kW 내지 약 4000 kW이고, 리보일러 사용량에 대한 절감의 범위는 대략 3700 kW 내지 약 3800 kW이다. 증류 공급물에서 중질 테일의 양이 증가함에 따라 응축기 및 리보일러 사용량의 절감 효과가 증가한다.

[0150] 따라서, 응축기 컬럼 및 리보일러 컬럼을 포함하는 열 결합 증류 시스템을 사용하는 증류는, 하나의 극저온 증류 칼럼을 갖는 비교예의 증류를 통해 고품질 재생 가능한 프로판 조성물을 획득하는 것에 비하여, 개선된 프로판 조성물 수율을 갖는 고품질의 사양에 따른 재생 가능한 프로판 조성물을 제공하며, 리보일러 및 응축기 사용량에 있어서 상당한 절감을 제공한다.

[0151] 다양한 실시예들이 제시되었다. 본 명세서에서 포함하다(comprise), 포함하다(include), 함유하다(contain)라는

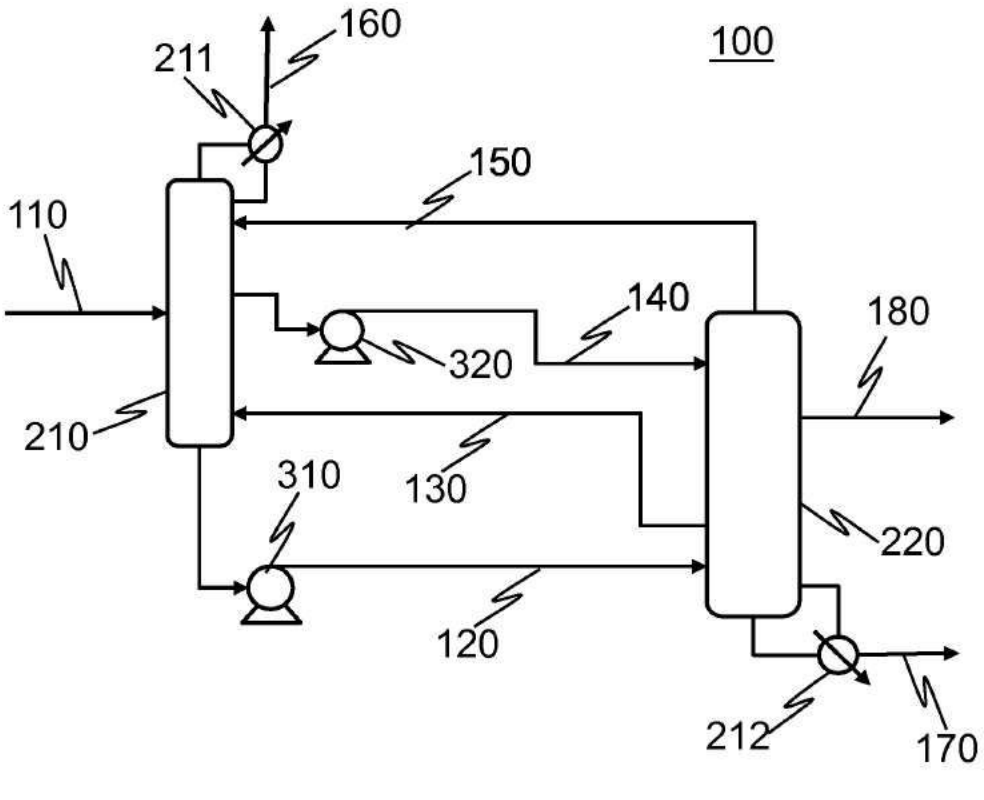
단어들은 각각 의도된 배타성이 없는 개방형 표현으로 사용된다는 점을 인식해야 한다.

[0152] 전술한 설명은, 특정 구현예 및 실시예의 비제한적인 예시들을 통해 본 발명을 수행하기 위해 본 발명자들에 의해 현재 고려되는 최선의 모드에 대한 완전하고 유익한 설명을 제공하였다. 하지만, 본 발명은 앞서 제시된 실시예들의 세부사항으로 제한되지 않으며, 본 발명의 특징을 벗어나지 않고, 균등한 수단을 사용하여 다른 실시예들로 구현될 수 있거나 또는 실시예들의 상이한 조합으로 구현될 수 있다는 점은 당업자에게 명확하다.

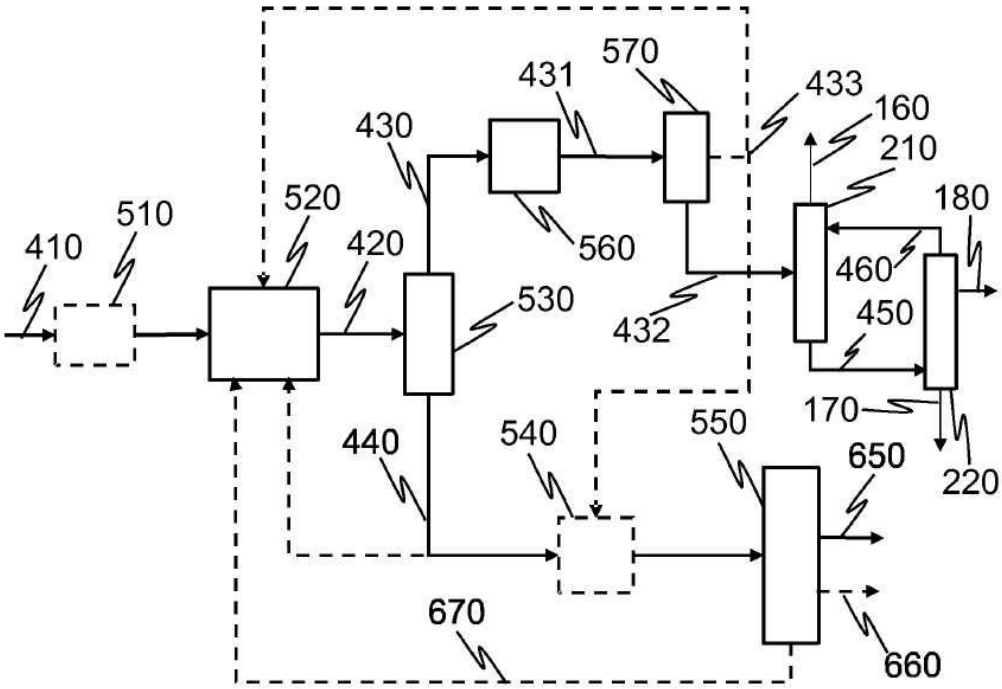
[0153] 또한, 앞서 개시된 예시적인 실시예들의 특징들 중 일부는, 다른 특징들의 대응하는 사용없이 유리하게 사용될 수 있다. 따라서, 전술한 설명은 본 발명의 원리를 오로지 예시하는 것으로만 간주되어야 하며, 이를 제한하는 것은 아니다. 따라서, 본 발명의 범위는 오로지 첨부되는 특허청구범위에 의해서만 제한된다.

도면

도면1



도면2


410
510
520
420
430
431
570
433
160
210
180
460
450
530
560
432
440
540
550
650
170
220
670
660