



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0117363
(43) 공개일자 2023년08월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 45/64 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01) B01J 29/08 (2006.01)
B01J 29/16 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01)
C07C 15/06 (2006.01) C07C 15/08 (2006.01)
C07C 4/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10G 45/64 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7020338
- (22) 출원일자(국제) 2021년12월08일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년06월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2021/062424
- (87) 국제공개번호 WO 2022/125674
국제공개일자 2022년06월16일
- (30) 우선권주장
17/116,856 2020년12월09일 미국(US)

- (71) 출원인
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
니끼 쇼꾸바이 카세이 가부시카가이사
일본, 212-0013, 가나가와, 가와사키, 사이와이-구, 호리가와-초 580, 솔리드 스퀘어 이스트 타워 16층
재팬 쿠파레이션 센터 포 페트로리움 앤드 서스테이너블 에너지
일본 도쿄도 도시마구 히가시이케부쿠로 3초메 1번 1고
- (72) 발명자
코세오글루 오메르 레파
사우디 아라비아 31311 다란 이스턴 애비뉴 1 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
호지킨스 로버트 피터
사우디 아라비아 31311 다란 이스턴 애비뉴 1 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

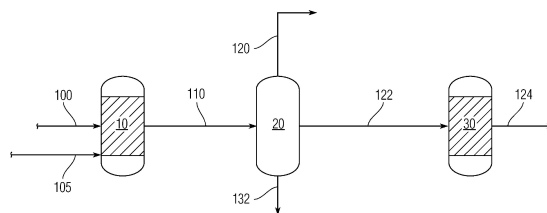
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **방향족의 탈알킬화를 위한 개질된 초안정 Y(USY) 제올라이트 촉매**

(57) 요약

본 개시내용은 고부가가치의 크실렌에 대해 높은 선택성을 갖는, 방향족이 풍부한 탄화수소 스트림을 수첨탈알킬화하여 벤젠, 톨루엔 및 혼합 크실렌(BTX)을 생성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 프레임워크-치환된 지르코늄 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄-개질된 초안정 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용한다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 21/066 (2013.01)
B01J 23/883 (2013.01)
B01J 29/088 (2013.01)
B01J 29/166 (2013.01)
C07C 15/04 (2013.01)
C07C 15/06 (2013.01)
C07C 15/08 (2013.01)
C07C 4/18 (2013.01)
B01J 2229/16 (2013.01)

(72) 발명자

와타베 미츠노리

일본 2120013 가나가와켄 가와사키 사이와이구 호
리가와쵸 580 솔리드 스퀘어 이스트 타워 16층 니
끼 쇼꾸바이 카세이 가부시키키가이샤 나이

우치다 고지

일본 2120013 가나가와켄 가와사키 사이와이구 호
리가와쵸 580 솔리드 스퀘어 이스트 타워 16층 니
끼 쇼꾸바이 카세이 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

탄화수소 공급물을 수첨탈알킬화하여 탈알킬화 생성물을 생성하는 방법으로서, 상기 방법은 탈알킬화 촉매의 존재 하에 탄화수소 공급물을 수소 공급물과 반응시키는 단계를 포함하고, 여기서 탄화수소 공급물은 9개 이상의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소(C9+ 방향족)를 포함하고; 탈알킬화 촉매는 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자로 치환된 프레임워크-치환된 초안정 Y(USY)형 제올라이트인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

탈알킬화 반응기에 탄화수소 공급물 및 수소 공급물을 도입하는 단계로서, 탈알킬화 반응기는 탈알킬화 촉매를 포함하는 것인 단계; 및

탈알킬화 촉매의 존재 하에 탄화수소 공급물을 수소 공급물과 반응시켜 탈알킬화 생성물을 생성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 촉매 중 프레임워크-치환된 USY형 제올라이트는 지르코늄 원자 및 티타늄 원자를 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 촉매 중 프레임워크-치환된 USY형 제올라이트는 각각 산화물 기준으로 계산하여 약 0.1 내지 약 5 질량%의 지르코늄 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 촉매 중 프레임워크-치환된 USY형 제올라이트는 알루미늄, 실리카-알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 산화물을 포함하는 지지체를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 촉매 중 프레임워크-치환된 USY형 제올라이트는 결합제로서 알루미늄을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 촉매는 주기율표의 IUPAC 6족 내지 11족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성 금속을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 탈알킬화 생성물은 벤젠, 톨루엔, 혼합 크실렌(BTX), 및 C9+ 방향족을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 혼합 크실렌은 벤젠 및 톨루엔에 비해 더 많은 양으로 생성되는 것인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 벤젠 및 톨루엔에 대한 혼합 크실렌의 비율은 혼합 크실렌:벤젠 + 톨루엔의 비율로 표시될 때 적어도 약 2 대 1, 바람직하게는 적어도 약 3 대 1인 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 탈알킬화 생성물에서 벤젠 대 톨루엔 대 크실렌의 비율은 약 1:4-10:15-25인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 탄화수소 공급물은 약 50℃ 내지 약 500℃의 비점 범위를 갖는 방향족이 풍부한 탄화수소 오일을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 탄화수소 공급물은 방향족이 풍부한 중질 개질유 공급물을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 약 400℃ 내지 약 500℃의 반응 온도 범위, 약 20 내지 약 50 bar의 압력, 약 0.5 내지 약 5 h⁻¹의 LHSV, 및 약 100 내지 약 500 SLt/Lt의 수소 대 탄화수소 비율에서 작동되는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 약 400℃ 내지 약 425℃의 반응 온도 범위에서 작동되는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 수소 공급물은 수소 가스를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 탈알킬화 생성물은 약 500 ppm 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 0.5 ppm 미만의 황을 함유하는 것인 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 탈알킬화 생성물은 약 100 ppm 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 0.5 ppm 미만의 질소를 함유하는 것인 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 탄화수소 공급물은 적어도 약 50 중량%, 바람직하게는 적어도 약 60 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 약 70 중량% 탈알킬화되는 것인 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 탈알킬화 생성물을 스플리터 유닛에 도입하는 단계 및 탈알킬화 생성물을 경질 탄화수소 스트림 및 C6+ 방향족 탄화수소를 포함하는 스트림으로 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, C6+ 방향족 탄화수소 스트림은 벤젠, 톨루엔, 혼합 크실렌(BTX) 및 C9+ 방향족 탄화수소를 포함하는 것인 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, C6+ 방향족 탄화수소 스트림을 방향족 회수 복합체(ARC)에 도입하여 BTX를 회수하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

탄화수소 공급물로부터 혼합 크실렌을 생성하는 방법으로서, 상기 방법은 탄화수소 공급물에서 방향족 탄화수소를 수첨탈알킬화하는 탈알킬화 촉매의 존재 하에 탄화수소 공급물을 수소 공급물과 반응시키는 단계를 포함하고, 여기서 탄화수소 공급물은 9개 이상의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소(C9+ 방향족)를 포함하고;

탈알킬화 촉매는 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자로 치환된 프레임워크-치환된 초안정 Y(USY)형 제올라이트인 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 탄화수소 공급물은 중질 개질유 공급물인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 고부가가치의 크실렌에 대해 높은 선택성을 갖는, 방향족이 풍부한 탄화수소 스트림을 수첨탈알킬화하여 벤젠, 톨루엔 및 혼합 크실렌(BTX: benzene, toluene and mixed xylene)을 생성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 프레임워크-치환된 지르코늄 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄-개질된 초안정 Y(USY: ultra-stable Y)형 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용한다.

배경 기술

[0002] 촉매 개질은 탄화수소 혼합물을 정제하는 데 널리 사용되는 공정으로, 방향족 생산에 유용한 방향족이 풍부한 가솔린 블렌딩 분획인 개질물을 생성한다. 촉매 개질 유닛으로부터의 개질유는 고부가가치 제품, 예를 들어, 크실렌 및 벤젠을 회수하고 톨루엔과 같은 저부가가치 제품을 고부가가치 제품으로 전환하기 위해 방향족 복합체로 보내진다. 예를 들어, 톨루엔은 전형적으로 별도의 분획으로서 회수되고, 불균등화 반응을 거쳐 벤젠과 크실렌을 생성하거나 수첨탈알킬화되어 벤젠을 생성한다.

[0003] 방향족 복합체는 탄소수 3 이상의 알킬 기를 갖는 C9+ 알킬화 방향족을 함유하는 매우 중질의(100 내지 450°C 범위에서 비등하는) 거부 스트림(reject stream) 또는 저부(bottom)를 생성한다. 중질의 저부 분획은 가솔린 품질을 저하시키고 장기적으로 엔진 성능에 부정적인 영향을 미치기 때문에 가솔린 블렌딩 성분으로 적합하지 않다. 더욱이, 가솔린 내 방향족 함량에 대한 규제가 더욱 엄격해짐에 따라 블렌딩이 더욱 어려워지고 있다.

[0004] 파라-크실렌은 시장 수요 증가율을 경험하고 있다. 결과적으로, 중질 방향족을 p-크실렌으로 전환하면 고부가가치 생성물 스트림이 제공된다. 따라서, 알킬화 방향족의 탈알킬화를 통해 크실렌이 풍부한 BTX를 얻기 위해 중질 개질유 분획을 사용하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0005] 개질 후 프레임워크 치환된 초안정 Y(USY) 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 중질의 방향족이 풍부한 개질유의 수첨탈알킬화하는 방법 및 시스템이 개시되어 있다.

[0006] 본 개시내용은 고부가가치의 크실렌에 대해 선택성을 갖는, 방향족 회수 복합체로부터 하부 스트림을 수첨탈알킬화하여 벤젠, 톨루엔 및 크실렌(BTX)을 생성하는 시스템에 관한 것이다. 공정은 티타늄(Ti) 및/또는, 지르코늄(Zr) 및/또는 하프늄(Hf)이 탈알루미늄화 후 제올라이트 촉매에 삽입된, 개질 후 프레임워크 치환된 초안정 Y(USY) 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용한다. 본 개시내용에 따른 개질된 USY 제올라이트 촉매의 사용은 공지된 공정에 비해 톨루엔 및 벤젠에 대한 크실렌 비율을 더 높인다. 따라서, 본 개시내용의 공정은 고부가가치의 크실렌을 우선적으로 형성하고 저부가가치의 벤젠 및 톨루엔의 형성을 감소시킨다는 점에서 기술적 이점을 제공한다.

[0007] 따라서, 일부 실시양태에서, 본 개시내용은 탈알킬화 촉매의 존재 하에 탄화수소 공급물을 수소 공급물과 반응시킴으로써 9개 이상의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소(C9+ 방향족)를 포함하는 탄화수소 공급물을 수첨탈알킬화하는 방법을 제공하며, 여기서 탈알킬화 촉매는 프레임워크-치환된 초안정 Y(USY)형 제올라이트이다.

[0008] 다른 실시양태에서, 본 개시내용은 탄화수소 공급물에서 방향족 화합물을 수첨탈알킬화시키는 탈알킬화 촉매의 존재 하에 탄화수소 공급물을 수소 공급물과 반응시킴으로써, C9+ 방향족과 방향족 탄화수소를 포함하는 탄화수소 공급물로부터 혼합 크실렌을 생산하는 방법을 제공하며; 여기서 탈알킬화 촉매는 프레임워크-치환된 초안정 Y(USY)형 제올라이트이다.

[0009] 일부 실시양태에서, 프레임워크-치환된 USY 제올라이트는 이의 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자로 치환된 것이다. 다른 실시양태에서, 프레임워크-치환된 USY 제올라이트는 본원에 기재된 바와 같이 무기 산화물, 예를 들어, 알루미늄, 실리카-알루미늄

등을 함유하는 지지체 상에 담지될 수 있다.

- [0010] 바람직하게는, 탄화수소 공급물은 약 50°C 내지 약 500°C의 비점 범위를 갖는 방향족이 풍부한 탄화수소 오일을 포함하는, 방향족이 풍부한 중질 개질유 공급물(예를 들어, 하부 스트림)을 포함한다.
- [0011] 본 발명의 공정은 크실렌에 대해 강한 선택성을 갖는 BTX 분획을 형성시킨다. 일부 실시양태에서, 벤젠 및 톨루엔에 대한 혼합 크실렌의 비율은 적어도 약 2 대 1, 바람직하게는 적어도 약 3 대 1이다. 다른 실시양태에서, 벤젠 대 톨루엔 대 크실렌의 비율은 약 1:4-10:15-25이다.
- [0012] 본 개시내용의 추가 실시양태 및 적용 가능성의 전체 범위는 이하에서 주어진 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 그러나, 상세한 설명 및 구체적인 실시예는 본 발명의 바람직한 실시양태를 나타내지만, 이는 본 발명의 사상 및 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 본 상세한 설명으로부터 당업자에게 명백해질 것이기 때문에 예시로서만 주어진다는 것을 이해해야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 본 발명 및 그의 많은 특징 및 이점에 대한 보다 완전한 이해는 다음의 상세한 설명 및 첨부된 도면을 참조하여 달성될 것이다. 도면은 본 개시내용의 단지 하나의 실시양태를 도시하며, 따라서 그 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다는 점에 유의하는 것이 중요하다.

도 1은 공정의 실시양태의 다이어그램을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 장치 및 방법의 범위가 여러 실시양태로 설명될 것이지만, 관련 기술 분야의 숙련가는 본원에 설명된 장치 및 방법에 대한 많은 예, 변형 및 변경이 실시양태의 범위 및 사상 내에 있음을 이해할 것이다.
- [0015] 따라서, 설명된 실시양태는 어떠한 일반성도 잃지 않고 실시양태에 제한을 두지 않고 설명된다. 당업자는 범위가 본 명세서에 기재된 특정 특징의 모든 가능한 조합 및 사용을 포함한다는 것을 이해한다.
- [0016] 본원에는 C9+ 방향족 화합물을 함유하는 중질 탄화수소 공급물(예를 들어, 중질 저부 개질유 공급물)을 수첨탈알킬화함으로써 혼합 크실렌을 생산하기 위한 공정 및 시스템이 기재되어 있다. 중질 저부 개질유 공급물 및 수소 공급물(예를 들어, 수소 가스)이 탈알킬화 촉매를 함유하는 탈알킬화 반응기에 도입된다. 탈알킬화 촉매는 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자로 치환된 프레임워크-치환된 초안정 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매이다. 탈알킬화 반응기로부터의 탈알킬화 유출물은 선택적으로 탈알킬화 유출물의 성분을 분리하기 위해 스플리터 유닛으로 도입될 수 있다.
- [0017] 유리하게는, 프레임워크-치환된 초안정 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매의 사용은 다른 촉매에 비해 크실렌의 전체 생산을 증가시킨다. 따라서, 공정은 C9+ 방향족 화합물의 탈알킬화를 초래하여 고부가가치의 크실렌을 선호하는 벤젠, 톨루엔 및 혼합 크실렌(BTX)을 생산한다.

정의

- [0019] 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "C"에 대한 언급 및 숫자는 탄화수소의 탄소 원자의 수를 지칭한다. 예를 들어, C6은 6개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소를 지칭하고, C7은 7개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 등을 지칭한다.
- [0020] 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "C8 방향족"은 8개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소를 지칭한다. C8 방향족 탄화수소의 예는 혼합 크실렌 및 에틸 벤젠을 포함한다. 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "혼합 크실렌"은 파라-크실렌(p-크실렌), 메타-크실렌(m-크실렌) 및 오르토-크실렌(o-크실렌) 중 하나 이상을 지칭한다.
- [0021] 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "C9 방향족"은 9개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소를 지칭한다. C9 방향족 탄화수소의 예는 메틸에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 및 프로필벤젠을 포함한다.
- [0022] 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "C10+ 방향족"은 10개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소와 10개 초과 탄소 원자를 갖는 방향족 화합물, 예컨대 11개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소를 지칭한다. C10+ 방향족은 이중 고리 방향족 화합물을 포함할 수 있다. C10+ 방향족의 이중 고리 방향족 화합물의 예는 나프탈렌, 메틸나프탈렌, 나프탈렌 유도체 및 이들의 조합을 포함한다. 메틸나프탈렌의 예는 1-메틸나프탈렌, 2-메틸나프탈렌 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0023] 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "C9+ 방향족"은 C9 방향족 및 C10+ 방향족의 군을 지칭한다.

- [0024] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "BTX"는 벤젠(C6), 톨루엔(C7) 및 혼합 크실렌(C8)을 포함하는 조성물을 의미한다. 본원에 표기된 "크실렌"이란 용어는 오르토 크실렌(o-크실렌), 메타-크실렌(m-크실렌), 파라-크실렌(p-크실렌) 또는 이들의 조합 중 어느 하나를 의미한다. 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "혼합 크실렌"은 o-크실렌, m-크실렌 및 파라-크실렌 중 임의의 하나 이상을 지칭한다.
- [0025] 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "탈알킬화 반응"은 하나 이상의 반응물로부터 하나 이상의 알킬 기의 제거를 초래하는 반응을 지칭한다.
- [0026] 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "경질 탄화수소"는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 알켄, 및 미량의 나프텐, 예컨대 시클로펜탄, 시클로헥산을 포함하는 하나 이상의 알칸을 지칭한다.
- [0027] 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "경질 가스"는 경질 탄화수소, 수소 및 공기 중 하나 이상을 지칭한다.
- [0028] 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "단일 고리 방향족 화합물"은 중심 방향족 고리에 배열된 적어도 6개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물을 지칭하고, 치환기로서 수소 및 탄화수소를 갖는 고리를 포함한다.
- [0029] 실시양태에 대한 설명
- [0030] 도 1을 참조하면, 혼합 크실렌을 생산하는 방법의 실시양태가 제공된다. 중질 개질유 공급물(100)은 수소 공급물(105)과 함께 탈알킬화 반응기(10)로 도입된다. 중질 개질유 공급물(100)은 하기에 기재되는 바와 같이 톨루엔, 혼합 크실렌, C9 방향족 화합물 및 C10+ 방향족을 포함할 수 있다.
- [0031] 수소 공급물(105)은 수소 가스를 함유하는 임의의 스트림일 수 있다. 수소 공급물(105)은 새로운 수소 공급원으로부터의 순수한 수소의 스트림일 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 수소 공급물(105)은 정유소의 수소 공급원으로부터 유래될 수 있고, 경질 탄화수소를 함유할 수 있다.
- [0032] 탈알킬화 반응기(10)는 탈알킬화 반응을 포함하고 지원할 수 있는 모든 유형의 반응기일 수 있다. 탈알킬화 반응기(10)는 고정층 반응기 또는 유동층 반응기일 수 있다. 탈알킬화 반응기(10)에서의 탈알킬화 온도는 섭씨 400도(°C)와 500°C 사이일 수 있다. 탈알킬화 반응기(10)에서의 탈알킬화 압력은 20 bar(2,000 킬로파스칼(kPa))와 50 bar(5,000 kPa) 사이일 수 있다. 액체 시간당 공간 속도(LHSV)는 시간당 약 0.5(hr⁻¹)와 약 5 hr⁻¹ 사이일 수 있다. 탄화수소에 대한 수소 비율은 약 100 내지 약 500 SLt/Lt일 수 있다.
- [0033] 탈알킬화 반응기(10)는 프레임워크-치환된 USY 제올라이트를 함유하는 탈알킬화 촉매를 포함하며, 이는 하기에 추가로 설명되는 바와 같이 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 원자 및/또는 하프늄 원자로 치환된 것이다. 탈알킬화 촉매는 탈알킬화 반응에서 하나 이상의 C9+ 방향족을 선택적으로 전환하도록 선택될 수 있다. 탈알킬화 반응은 C9+ 방향족을 톨루엔, 벤젠, 혼합 크실렌 및 경질 가스로 전환할 수 있다. 탈알킬화 반응기(10)에서의 반응은 C9+ 방향족에 부착된 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 펜틸 기, 및 이들의 이성질체를 제거할 수 있다.
- [0034] 적어도 하나의 실시양태에서, 탈알킬화 촉매는 97.5 중량% 초과인 메틸에틸벤젠을 톨루엔으로 전환하도록 선택될 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, C9+ 방향족의 전체 전환율은 C9 방향족의 전환 및 C10+ 방향족에 부착된 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 펜틸 기의 제거로 인해 98 중량% 초과일 수 있다.
- [0035] 탈알킬화 반응은 혼합 크실렌, 톨루엔, 벤젠, 경질 가스 및 C9+ 방향족을 함유할 수 있는 탈알킬화 유출물(110)을 생성한다. 이어서, 탈알킬화 유출물은 상이한 분획을 분리 및 회수하도록 작동하는 스플리터 유닛(20)에 선택적으로 도입된다. 스플리터 유닛(20)은 스트림을 그 구성 부분으로 분리할 수 있는 임의의 유형의 분리 유닛일 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 스플리터 유닛(20)은 공급물 스트림을 다수의 스플릿 스트림으로 분리하도록 설계된 하나의 스플리터 컬럼일 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 스플리터 유닛(20)은 공급물 스트림으로부터 하나의 성분을 분리하도록 설계된 직렬의 다수의 스플리터 컬럼일 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 스플리터 유닛(20)은 하나 이상의 증류 유닛일 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 스플리터 유닛(20)은 4 bar 게이지(barg)와 6 barg 사이의 압력과 20°C와 100°C 사이의 온도에서 작동하는 증류 컬럼을 포함하여 제1 컬럼 공급물로부터 경질 가스를 분리하여 경질 가스 스트림(120) 및 C6+ 탄화수소를 포함하는 액체 반응 유출물(122)을 생성한다.
- [0036] 적어도 하나의 실시양태에서, 스플리터 유닛(20)은 성분들을 분리하여 경질 가스 스트림(120), 및 BTX(C6-8 방향족 탄화수소) 및 C9+ 방향족 스트림을 함유하는 액체 반응 유출물(122)을 생성한다. 적어도 하나의 실시양태에서, 유출물(122)은 BTX 스트림(124)을 회수하기 위해 상기 유출물이 추가로 처리되는 방향족 회수 복합체

(ARC)(30)에 도입될 수 있다.

- [0037] 스플리터 유닛(20)이 원하는 스트림을 생성하기 위해 온도 및 압력에서 작동하도록 설계될 수 있다는 것은 당업자에 의해 이해될 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 스플리터 유닛(20)은 하나의 증류 컬럼이고, 증류 컬럼은 하나의 용기에 다수의 섹션을 포함할 수 있으며, 여기서 각 섹션은 본 단락에 설명된 각각의 개별적인 컬럼에 대응하는 작동 조건을 갖는다.
- [0038] 본 개시내용에서 수첨탈알킬화 공정을 위한 장치는 상기 언급된 실시양태에 특별히 제한되지 않으며, 전술한 반응이 수행되는 한 임의의 다른 장치가 사용될 수 있음은 당업자에게 자명하다. 다양한 유형의 장치가 사용될 수 있다. 일부 실시양태에 따르면, 본 개시내용의 공정은 비등층(ebullated-bed) 또는 슬러리층 또는 이동층 반응기 또는 CSTR 또는 배치 유형 반응기 등에서 수행될 수 있다.
- [0039] 탄화수소 공급물
- [0040] 본 개시내용의 공정에서 사용되는 탄화수소 공급물(100)은 방향족 탄화수소가 풍부한 임의의 탄화수소 공급물일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 탄화수소 공급물은 방향족 회수 공정으로부터 생성된 중질 개질유 공급물(또한 본원에서 "방향족 저부 분획"으로 표시됨). 중질 개질유 공급물은 방향족 탄화수소가 풍부한 것이 바람직하며, 톨루엔, 혼합 크실렌, C9 방향족 화합물 및 C10+ 방향족 화합물을 포함할 수 있다.
- [0041] 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 0 중량%와 10 중량% 사이의 C6 방향족 화합물(벤젠)을 함유할 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 0 중량%와 10 중량% 사이의 C7 방향족(톨루엔)을 함유할 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 0 중량%와 10 중량% 사이의 혼합 크실렌을 함유할 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 0 중량%와 10 중량% 사이의 C6-C8 방향족을 함유할 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 0 중량%와 10 중량% 사이의 혼합 크실렌 및 60 중량%와 100 중량% 사이의 C9+ 방향족을 함유할 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 0 중량%와 40 중량% 사이의 C6-C8 방향족 및 60 중량%와 100 중량% 사이의 C9+ 방향족을 함유할 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 0 중량%와 10 중량% 사이의 혼합 크실렌, 0 중량%와 10 중량% 사이의 톨루엔, 및 80 중량%와 100 중량% 사이의 C9+ 방향족을 함유할 수 있다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 60 중량%와 100 중량% 사이의 C9+ 방향족을 함유한다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 60 중량%와 100 중량% 사이의 C10+ 방향족을 함유한다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 90 중량%와 100 중량% 사이의 C10+ 방향족을 함유한다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 60 중량%와 100 중량% 사이의 C11+ 방향족을 함유한다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 90 중량%와 100 중량% 사이의 C11+ 방향족을 함유한다.
- [0042] 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 이의 알킬 유도체를 포함한 미량의 C8+ 나프텐 및 C10+ 나프틸렌을 포함할 수 있다. 추가의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물은 미량의 비방향족 탄화수소를 포함한다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 0 중량%와 1 중량% 사이의 C4-C12 n-파라핀을 함유한다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 0 중량%와 1 중량% 사이의 C4-C12 i-파라핀을 함유한다. 적어도 하나의 실시양태에서, 중질 개질유 공급물(100)은 0 중량%와 1 중량% 사이의 C8+ 나프텐 및 C10+ 나프틸렌을 함유한다.
- [0043] 일부 실시양태에서, 중질 개질유 공급물은 약 50°C 내지 약 500°C의 비점 범위를 갖는 방향족이 풍부한 탄화수소 오일을 포함한다. 다른 실시양태에서, 탄화수소 공급물은 약 100°C 내지 약 500°C의 비점 범위를 갖는 방향족이 풍부한 탄화수소 오일을 포함한다. 다른 실시양태에서, 중질 개질유 공급물은 약 150°C 내지 약 500°C의 비점 범위를 갖는 방향족이 풍부한 탄화수소 오일을 포함한다. 다른 실시양태에서, 중질 개질유 공급물은 약 150°C 내지 약 400°C의 비점 범위를 갖는 방향족이 풍부한 탄화수소 오일을 포함한다.
- [0044] 개질유 공급물은 일반적으로 매우 적은 양의 황을 함유하는데, 이들은 생성된 가솔린 생성물이 현재 황 사양을 준수하기 위해 허용 가능한 수준의 황을 함유하도록 개질 전에 전형적으로 탈황되기 때문이다. 일부 실시양태에서, 탈알킬화 탄화수소 생성물은 바람직하게는 약 500 ppm 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 0.5 ppm 미만의 황을 함유한다. 다른 실시양태에서, 탈알킬화 탄화수소 생성물은 약 100 ppm 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 0.5 ppm 미만의 질소를 함유한다.
- [0045] 탈알킬화 생성물
- [0046] 탈알킬화 반응의 결과로서, 알킬화 방향족의 양은 초기 공급물에서 알킬화 방향족의 양에 비해 감소된다. 적어

도 하나의 실시양태에 따르면, 탄화수소 공급물은 적어도 약 50% 탈알킬화된다. 적어도 하나의 실시양태에 따르면, 탄화수소 공급물은 적어도 약 60% 탈알킬화된다. 적어도 하나의 실시양태에 따르면, 탄화수소 공급물은 적어도 약 70% 탈알킬화된다.

- [0047] 유리하게는, 본 개시내용의 공정은 벤젠, 톨루엔, 혼합 크실렌(BTX), C9 방향족 화합물 및 C10+ 방향족을 포함하는 탈알킬화 생성물을 생성한다. 선택적으로, 탈알킬화 생성물은 미량의 C8+ 나프텐, C10+ 나프틸렌, C4-C12 n-파라핀 및/또는 C4-C12 i-파라핀을 함유한다.
- [0048] 유리하게는, 본 개시내용의 공정은 벤젠 및 톨루엔에 비해 크실렌에 대해 강한 선택성을 갖는 BTX 분획의 생성을 특징으로 한다. 따라서, 적어도 하나의 실시양태에서, 공정은 벤젠 및 톨루엔에 비해 더 많은 양의 혼합 크실렌을 생성한다. 적어도 하나의 실시양태에서, 벤젠 및 톨루엔에 대한 혼합 크실렌의 비율은 적어도 약 2 대 1이다. 적어도 하나의 실시양태에서, 벤젠 및 톨루엔에 대한 혼합 크실렌의 비율은 바람직하게는 적어도 약 3 대 1이다.
- [0049] 다른 실시양태에서, 벤젠 대 톨루엔 대 크실렌의 비율은 약 1:4-10:15-25(벤젠:톨루엔:크실렌으로 표시되고, 벤젠에 대해 정규화됨)이다. 다른 실시양태에서, 벤젠 대 톨루엔 대 크실렌의 비율은 약 1:4-7:18-25이다.
- [0050] 프레임워크 치환된 초안정 Y(USY) 제올라이트를 갖는 촉매
- [0051] 탈알킬화 반응기(10)는 탈알킬화 촉매를 포함할 수 있다. 유리하게는, 탈알킬화 촉매는 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 원자 및/또는 하프늄 원자로 치환된 프레임워크 치환된 제올라이트를 함유한다.
- [0052] 일부 실시양태에서, 본 개시내용의 공정에서 사용되는 프레임워크-치환된 제올라이트 촉매를 갖는 촉매는 규소 원자 및 알루미늄 원자가 제올라이트 프레임워크를 형성하고 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 원자 및/또는 하프늄 원자로 치환된 초안정 Y형 제올라이트이다. 예를 들어, 제올라이트 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자만으로 치환된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트는 "지르코늄-치환된 제올라이트" 또는 "Zr-USY"로 지칭되고; 프레임워크-치환된 제올라이트의 제올라이트 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 티타늄 원자만으로 치환된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트는 "티타늄-치환된 제올라이트" 또는 "Ti-USY"로 지칭되고; 제올라이트 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자와 티타늄 원자로만 치환된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트는 "지르코늄·티타늄-치환된 제올라이트" 또는 "Zr·Ti-USY"로 지칭되고; 제올라이트 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자, 티타늄 및 하프늄 원자로 치환된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트는 "지르코늄·티타늄·하프늄 치환된 제올라이트" 또는 "Zr·Ti·Hf-USY"로 지칭된다.
- [0053] 초안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자를 치환한 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자는 초안정 Y형 제올라이트의 프레임워크의 구성요소 역할을 한다. 치환은, 예를 들어, 자외선, 가시광선 및 근적외선 분광광도법(UV-Vis-NIR), 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR)에 의해 확인될 수 있다.
- [0054] 일부 실시양태에서, 치환된 원자에 더하여, 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자는, 본원에 완전히 명시된 것처럼 그 전체가 본원에 참조로 포함된 미국 특허 제10,293,332호에 기재된 바와 같이, USY형 촉매의 프레임워크의 외부에 추가로 부착(담지)되거나 이와 조합될 수 있다.
- [0055] 일부 실시양태에서, 촉매의 프레임워크-치환된 제올라이트는 프레임워크-치환된 제올라이트를 기준으로 산화물(즉, "ZrO₂", "TiO₂" 및 "HfO₂")의 질량 기준으로 약 0.1% 내지 약 5%, 바람직하게는 약 0.2% 내지 약 4%, 보다 바람직하게는 약 0.3% 내지 약 3%의 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자를 함유한다. 본원에서 고려되는 바와 같이, 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자의 함량 범위(산화물 기준)는 제올라이트 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자로 치환된 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자 및 및 상기 알루미늄 원자로 치환되지 않은 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자의 함량을 모두 포함한다.
- [0056] 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트가 상기 기재된 지르코늄 원자 및 티타늄 원자 및/또는 하프늄 원자를 함유하는 경우, 티타늄 원자 및/또는 하프늄 원자에 대한 지르코늄 원자의 질량비(산화물 기준)는 특별히 제한되지 않으며, 본 발명의 공정을 수행하는 데 효과적인 지르코늄 또는 티타늄 또는 하프늄의 임의의 비율이 사용될 수 있다는 것이 당업자에 의해 인식된다.
- [0057] 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트의 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자의 함량은, 예를

들어, X선 형광 분석기, 고주파 플라즈마 방출 분광계, 원자 흡수 분광계 등을 사용하여 측정할 수 있다.

[0058] 일부 실시양태에서, 지르코늄 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄-개질된 USY 촉매의 입자는 직경이 50 nm 이하이다.

[0059] 프레임워크-치환된 제올라이트의 제조 방법

[0060] 본 발명에서 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트는 U.S. 10,293,332에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트는 500°C 내지 700°C에서 USY형 제올라이트를 소성하는 단계로서, 상기 USY형 제올라이트는 결정 격자 상수가 2.430 내지 2.450 nm이고 비표면적이 600 내지 900 m²/g이고 Al₂O₃에 대한 SiO₂의 몰비가 20 내지 100인 단계, 소성된 USY형 제올라이트를 함유하는 현탁액을 형성하는 단계로서, 상기 현탁액은 5 내지 15의 액체/고체 질량비를 갖는 것인 단계, 상기 현탁액의 pH가 1.0 내지 2.0이 되도록 무기산 또는 유기산을 첨가하는 단계, 이어서 지르코늄 화합물 및/또는 하프늄 화합물을 함유하는 용액을 첨가하는 단계, 이들을 혼합하는 단계 및 혼합 용액의 pH가 약 7이 되도록 하는 방식으로, 예를 들어, 수성 암모니아수로 용액을 중화하는 단계에 의해 생성된다.

[0061] 초안정 Y형 제올라이트는 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트를 제조하기 위한 원료 중 하나로서 사용된다. 초안정 Y형 제올라이트는 결정 격자 상수(UD)가 2.430 nm 이상 2.450 nm 이하의 범위에 속하고 비표면적이 600 내지 900 m²/g이고 몰비(실리카-알루미나 비)가 Al₂O₃에 대한 SiO₂ 기준으로 20 내지 100 범위에 속하는 제올라이트를 의미한다. 초안정 Y형 제올라이트는 당업계에 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0062] 프레임워크-치환된 초안정 Y형 제올라이트의 제조 방법에 있어서, 초안정 Y형 제올라이트를 얻기 위해 초안정 Y형 제올라이트 원료로부터 골격의 알루미늄(제올라이트 프레임워크를 형성하지 않는 알루미늄 원자)을 제거할 수 있다. 골격의 알루미늄은, 예를 들어, 초안정 Y형 제올라이트를 40 내지 95°C의 온수에 분산시켜 현탁액을 제조하고, 상기 현탁액에 황산을 첨가하고, 이를 40 내지 95°C의 온도를 유지하면서 이를 10분 내지 3시간 동안 교반하여 골격의 알루미늄을 용해시키는 방법에 의해 제거될 수 있다. 골격의 알루미늄을 용해시킨 후, 현탁액을 여과하고 필터 상의 잔류물을 40 내지 95°C의 정제수로 세척하고, 100 내지 180°C에서 3 내지 30시간 동안 건조시키면 골격의 알루미늄이 제거된 초안정 Y형 제올라이트를 수득할 수 있다.

[0063] 또한, 프레임워크-치환된 초안정 Y형 제올라이트의 제조 방법에 있어서, 초안정 Y형 제올라이트 원료는 500°C 내지 700°C, 바람직하게는 550°C 내지 650°C에서 하소될 수 있다. 하소 시간은 목적으로 하는 프레임워크-치환된 제올라이트가 수득되는 한 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 30분 내지 10시간의 범위에서 하소된다. 초안정 Y형 제올라이트의 하소 분위기에 대하여는, 공기 중에서 수행되는 것이 바람직하다. 하소된 초안정 Y형 제올라이트는 약 20°C 내지 약 30°C의 온도를 갖는 물에 현탁시켜 현탁액을 형성한다. 초안정 Y형 제올라이트의 현탁액의 농도에 대하여는, 액체/고체 질량비는 5 내지 15의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8 내지 12의 질량비가 추천된다.

[0064] 다음으로, 상기 기재된 현탁액의 pH가 1.0 내지 2.0으로 제어되도록 무기산 또는 유기산을 이에 첨가하고, 이어서 지르코늄 화합물 및/또는 하프늄 화합물을 함유하는 용액을 첨가하여 혼합한다. 이어서, 혼합 용액을 중화(pH 7.0 내지 7.5)하고 바람직하게는 80 내지 180°C에서 건조시키고, 이에 의해 상기 기재된 프레임워크-치환된 제올라이트를 수득할 수 있다.

[0065] 황산, 질산, 염산 등을 상기 무기산으로서 사용할 수 있고, 그 중에서도 황산, 염산 등이 특히 바람직하다. 또한, 카르복실산은 상기 기재된 유기산으로서 적합하게 사용될 수 있다. 무기산 또는 유기산의 사용량은 현탁액의 pH가 1.0 내지 2.0의 범위로 조절될 수 있는 한 제한되지 않을 것이며, 예를 들어, 초안정 Y형 제올라이트에서 Al₂O₃의 양을 기준으로 0.5 내지 4.0배 몰량, 바람직하게는 0.7 내지 3.5배 몰량이지만, 상기 범위에 제한되지 않을 것이다.

[0066] 상기 기재된 지르코늄 화합물의 예는 황산지르코늄, 질산지르코늄, 염화지르코늄 등을 포함한다. 이들 화합물 중에서, 황산지르코늄, 질산지르코늄 등이 특히 바람직하다. 첨가되는 지르코늄 화합물의 양은 상기 기재된 초안정 Y형 제올라이트에 대하여 산화지르코늄 기준으로 약 0.1 내지 약 5 질량%, 보다 바람직하게는 약 0.2 내지 약 4 질량%이다. 통상적으로, 지르코늄 화합물을 물에 용해시켜 제조한 지르코늄 화합물의 수용액이 지르코늄 화합물로서 적합하게 사용된다.

[0067] 상기 기재된 하프늄 화합물의 예는 염화하프늄, 질산하프늄, 불화하프늄, 브롬화하프늄, 옥살산하프늄 등을 포

함한다. 이들 화합물 중에서, 염화하프늄, 질산하프늄 등이 특히 바람직하다. 첨가되는 하프늄 화합물의 양은 초안정 Y형 제올라이트에 대하여 산화하프늄 기준으로 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5 질량%, 보다 바람직하게는 약 0.2 내지 약 4 질량%이다. 통상적으로, 하프늄 화합물을 물에 용해시켜 제조한 하프늄 화합물의 수용액이 하프늄 화합물로서 적합하게 사용된다.

[0068] 일부 실시양태에서, 티타늄 화합물은 상기 기재된 혼합 용액에 첨가될 수 있다. 티타늄 화합물의 예로는 황산티타늄, 아세트산티타늄, 염화티타늄, 질산티타늄 및 락트산티타늄을 포함한다. 이들 화합물 중에서도, 황산티타늄, 아세트산티타늄 등이 특히 바람직하다. 첨가되는 티타늄 화합물의 양은 초안정 Y형 제올라이트에 대하여 산화물 기준으로 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5 질량%, 보다 바람직하게는 약 0.2 내지 약 4 질량%이다. 통상적으로, 티타늄 화합물을 물에 용해시켜 제조한 티타늄 화합물의 수용액이 티타늄 화합물로서 적합하게 사용된다.

[0069] 지르코늄 화합물, 하프늄 화합물 또는 티타늄 화합물의 수용액과 상기 기재된 초안정 Y형 제올라이트의 현탁액을 혼합할 때 침전이 발생하는 것을 방지할 목적으로 상기 현탁액의 pH를 1.0 내지 2.0으로 미리 조절해야 한다.

[0070] 지르코늄 화합물, 하프늄 화합물 또는 티타늄 화합물의 수용액과 초안정 Y형 제올라이트의 현탁액을 혼합하는 경우, 바람직하게는 상기 수용액을 현탁액에 점진적으로 첨가한다. 현탁액에 상기 기재된 수용액의 첨가를 완료한 후, 용액은 바람직하게는, 예를 들어, 실온(약 25°C 내지 약 35°C)에서 3 내지 5시간 동안 교반함으로써 혼합된다. 또한, 상기 기재된 혼합을 완료한 후, 상기 기재된 혼합 용액에 수성 암모니아 등과 같은 알칼리를 첨가하여 이의 pH가 7.0 내지 7.5가 되도록 중화시켜 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트를 수득할 수 있다.

[0071] 상기 기재된 현탁액에 첨가되는 화합물(또는 이의 수용액)로서 지르코늄 화합물(또는 이의 수용액)만을 사용하는 경우, 초안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자로 치환된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트(Zr-USY)가 형성되고; 하프늄 화합물(또는 이의 수용액)만을 사용하는 경우, 초안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 하프늄 원자로 치환된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트(Hf-USY)가 형성되고; 티타늄 화합물(또는 이의 수용액)만을 사용하는 경우, 초안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 티타늄 원자로 치환된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트(Ti-USY)가 형성되고; 지르코늄 화합물 및 티타늄 화합물(또는 이들의 수용액)을 사용하는 경우, 초안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자와 티타늄 원자로 치환된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트(Zr·Ti-USY)가 형성되고; 지르코늄 화합물 및 하프늄 화합물(또는 이의 수용액)을 사용하는 경우, 초안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자와 하프늄 원자로 치환된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트(Zr·Hf-USY)가 형성되고; 지르코늄 화합물, 티타늄 화합물 및 하프늄 화합물(또는 이들의 수용액)을 사용하는 경우, 초안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자, 티타늄 원자 및 하프늄 원자로 치환된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트(Zr·Ti·Hf-USY)가 형성된다는 것은 당업자에게 자명하다.

[0072] 생성된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트는 바람직하게는 여과되고, 필요하다면 물로 세척하고, 약 80°C 내지 약 180°C에서 건조시킨다.

[0073] 프레임워크-치환된 USY 제올라이트는 상기 기재된 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트 이외에 촉매에서 상기 프레임워크-치환된 제올라이트를 제외한 무기 산화물을 함유하는 지지체에 담지될 수 있다. 무기 산화물은 전형적으로 과립화제 또는 결합제 역할을 하는 물질을 함유한다. 통상적으로, 초안정 Y형 제올라이트를 포함하는 지지체에 함유되어 과립화제 등으로서 사용되는 공지된 물질이 사용될 수 있다. 무기 산화물의 예는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 알루미나-티타니아, 알루미나-지르코니아, 알루미나-보리아, 인-알루미나, 실리카-알루미나-보리아, 인-알루미나-보리아, 인-알루미나-실리카, 실리카-알루미나-티타니아 및 실리카-알루미나-지르코니아를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 본 개시내용에 있어서, 특히, 알루미나, 실리카-알루미나로 주로 구성된 무기 산화물이 바람직하다.

[0074] 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트의 함량 및 지지체의 무기 산화물 함량은 목적에 따라 적절하게 결정될 수 있다. 지지체는 촉매 중 프레임워크-치환된 제올라이트를 약 2 내지 약 80 질량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 80 질량%, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 70 질량% 포함하고 약 98 내지 약 20 질량%, 바람직하게는 약 90 내지 약 20 질량% 및 더욱 바람직하게는 약 80 내지 약 30 질량%의 무기 산화물 함량을 포함한다.

[0075] 금속 성분:

[0076] 본 개시내용의 공정에서 사용되는 촉매는 주기율표의 IUPAC 6족 내지 11족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택

된 활성 금속 성분을 추가로 포함할 수 있다. 활성 금속의 예로는 긴 주기율표의 8족에 있는 철, 코발트, 니켈, 로듐, 팔라듐, 은, 이리듐, 백금 또는 금 및/또는 6족의 금속 성분 크롬, 몰리브덴 또는 텅스텐을 포함한다. 금속 성분의 바람직한 예는 6족의 몰리브덴 또는 텅스텐과 8족의 코발트 또는 니켈의 조합; 및 백금족 금속 성분 (백금, 로듐, 팔라듐 등)을 포함한다..

[0077] 존재하는 경우, 금속 성분은 산화물 기준으로 약 0.0001 내지 약 40 질량%의 양으로 촉매에 함유될 수 있다. 몰리브덴, 텅스텐, 코발트 또는 니켈의 경우, 그 양은 촉매의 질량을 기준으로 산화물 기준 약 3 내지 약 30 질량%인 것이 특히 바람직하다. 백금족(백금, 로듐, 팔라듐 등)이 존재하는 경우, 그 양은 금속 기준 약 0.01 내지 약 2 질량%인 것이 특히 바람직하다.

[0078] 실시예

[0079] 하기 실시예는 본 개시내용의 실시양태를 더 잘 설명하기 위해 제공된다. 그러나, 이들 실시예는 본질적으로 예시적인 것에 불과하며, 본 개시내용의 공정 실시양태가 반드시 이에 한정되는 것은 아님을 이해해야 한다.

[0080] 실시예 1:

[0081] 실시예 1은 도 1을 참조하여 탈알킬화 반응기(10)의 분석을 제공한다. 중질 개질유 공급물(100)은 표 1의 조성을 갖는다. 공급원료 조성 및 특성은 표 1에 요약되어 있다. PIONA 분석으로부터 얻어진 세부 조성은 표 2에 나타낸다.

[0082] [표 1] 공급원료 특성

특성 (단위)	단위	값
밀도 @ 15°C	Kg/L	0.84
탄소	W%	89.85
수소	W%	10.15
황	W%	1.42
질소	ppmw	73
증류 (D2887)		
IBP	°C	91
10W%	°C	187
30W%	°C	253
50W%	°C	293
70W%	°C	331
90W%	°C	381
FBP	°C	441

[0083]

[0084] [표 2] 공급원료 화합물 유형 조성(W%)

탄소수 →	4	5	6	7	8	9	10	11	12+	총
n-파라핀	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
i-파라핀	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.30	0.37
나프텐	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.07
방향족	0.00	0.00	0.00	0.06	1.04	84.20	11.08	3.18	0.00	99.56
총	0.00	0.00	0.00	0.06	1.04	84.20	11.11	3.22	0.37	100.00

[0085]

[0086] 파일럿 플랜트 시험 조건은 표 3에 요약되어 있다.

[0087] [표 3] - 작동 조건

변수	단위	값
촉매		Ni-Mo/Ti-Zr- 개질된 USY 제올라이트
온도	°C	400, 425
LHSV	h ⁻¹	1.0
H ₂ /오일 비율	SLt/L	200, 400 t
수소 분압	bar	30 초

[0088]

[0089] 촉매는 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및 티타늄 원자로 치환된 프레임워크-치환된 초안정 Y(USY)형 제올라이트이며, 활성 금속으로서 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo)을 추가로 포함한다.

[0090] 결과:

[0091] 방향족 탈알킬화 결과는 표 4(반응 온도: 400°C) 및 표 5(반응 온도: 425°C)에 나타낸다:

[0092] [표 4] 400°C에서의 탈알킬화 결과

탄소수 →	4	5	6	7	8	9	10	11	12+	총
n-파라핀	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
i-파라핀	0.04	0.13	0.12	0.04	0.04	0.06	0.00	0.00	0.13	0.56
나프텐	0.03	0.36	0.47	0.73	1.29	0.18	0.00	0.00	0.00	3.06
방향족	0.00	0.00	1.34	8.96	26.07	45.05	11.84	3.07	0.00	96.33
총	0.07	0.53	1.95	9.73	27.4	45.3	11.84	3.07	0.13	100.00

[0093]

[0094] [표 5] 425°C에서의 탈알킬화 결과

탄소수 →	4	5	6	7	8	9	10	11	12+	총
n-파라핀	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
i-파라핀	0.02	0.06	0.06	0.02	0.02	0.04	0.00	0.00	0.12	0.34
나프텐	0.02	0.16	0.18	0.25	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	1.12
방향족	0.00	0.00	2.03	10.08	44.26	29.75	9.14	3.24	0.00	98.5
총	0.04	0.25	2.29	10.35	44.79	29.79	9.14	3.24	0.13	100.00

[0095]

[0096] 표 4의 실험에 따라 얻어진 벤젠/톨루엔/크실렌 비율은 표 6에 요약되어 있다.

[0097] [표 6]

400°C에서의 탈알킬화 결과 (표 4)			
	중량%	%	비율 (톨루엔에 대해 정규화됨)
벤젠	1.34	3.7	1
톨루엔	8.96	24.6	6.7
크실렌	26.07	71.7	19.5

[0098]

[0099] 표 5의 실험에 따라 얻어진 벤젠/톨루엔/크실렌 비율은 표 7에 요약되어 있다.

[0100] [표 7]

425°C에서의 탈알킬화 결과			
	중량%	%	비율 (톨루엔에 대해 정규화됨)
벤젠	2.03	3.6	1
톨루엔	10.08	17.9	5
크실렌	44.26	78.5	21.8

[0101]

[0102] 비교예:

[0103] 표 8은 US 2019/0194095의 실시예 1의 공정에 따라 얻어진 벤젠/톨루엔/크실렌 비율을 제공한다. US 2019/0194095의 공정은 400°C에서 ZSM-5 제올라이트 촉매를 사용한다. US 2019/0194095는 이로써 그 전체가 본원에 참조로 명시적으로 포함된다.

[0104] [표 8]

US 2019/0194095 (비교)			
	중량%	%	비율 (톨루엔에 대해 정규화됨)
벤젠	2.49	7.1	1
톨루엔	16.26	46.1	6.5
크실렌	16.49	46.8	6.6

[0105]

[0106] 알 수 있는 바와 같이, 본 개시내용의 공정은 벤젠:톨루엔:크실렌 비율이 400°C에서 1.0:6.7:19.5이고 425°C에서 1.0:5.0:21.8인 생성물을 생산하는 반면, US 2019/0194095의 공정은 400°C에서 1:0:6.5:6.6의 벤젠:톨루엔:크실렌 비율을 초래한다.

[0107] 따라서, ZSM-5 촉매를 사용하는 US 2019/0194095의 공정에 따르면, 톨루엔 및 크실렌에 대한 비율/선택성은 유사하다. 그러나, 프레임워크-치환된 초안정 Y(USY)형 제올라이트를 사용하는 본 개시내용의 공정에서, 벤젠 및 톨루엔보다 크실렌에 대한 강한 선택성이 있다. 따라서, 본 개시내용에 따른 개질된 USY 제올라이트 촉매의 사용은 톨루엔 및 벤젠과 비교하여 원하는 고부가가치의 크실렌의 비율을 높인다는 점에서 기술적 이점을 제공한다.

[0108] 특정 실시양태에 대한 전술한 설명은 다른 사람들이 본 개시내용의 일반적인 개념으로부터 벗어나지 않고 과도한 실험 없이 특정 실시양태와 같은 다양한 적용을 위해 당해 기술분야의 지식을 적용하여 쉽게 변형 및/또는 적용할 수 있는 본 발명의 일반적인 성질을 완전히 드러낼 것이다. 따라서, 이러한 적응 및 변형은 본원에 제시된 교시 및 지침에 기초하여, 개시된 실시양태의 의미 및 등가물 범위 내에 있도록 의도된다. 본 명세서의 어구 또는 용어는 본원에 제시된 교시 및 지침에 비추어 당업자가 당업자의 지식과 결합하여 해석할 수 있도록 설명을 목적으로 하는 것이지 제한을 목적으로 하는 것은 아님을 이해해야 한다.

도면

도면1

