



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0114574  
(43) 공개일자 2022년08월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 35/06 (2006.01) B01J 29/08 (2006.01)  
C07C 2/66 (2006.01) C10G 29/20 (2006.01)  
C10G 35/24 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C10G 35/065 (2013.01)  
B01J 29/088 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7023048
- (22) 출원일자(국제) 2022년12월14일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년07월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2020/064836
- (87) 국제공개번호 WO 2021/126756  
국제공개일자 2021년06월24일
- (30) 우선권주장  
16/715,555 2019년12월16일 미국(US)

- (71) 출원인  
사우디 아라비안 오일 컴퍼니  
사우디 아라비아, 31311, 다란, 이스턴 애비뉴 1  
니끼 쇼꾸바이 카세이 가부시카이가이사  
일본, 212-0013, 가나가와, 가와사키, 사이와이-  
구, 호리가와-초 580, 솔리드 스퀘어 이스트 타워  
16층  
재팬 쿠퍼레이션 센터, 페트로리움  
일본, 도쿄 1706058, 토시마-구, 히가시-이케부쿠  
로, 3-1-1, 58번째 플로어, 썬샤인 60 빌딩
- (72) 발명자  
코서글루, 오메르 레파  
사우디 아라비아, 31311, 다란, 1 이스턴 애비뉴,  
씨/오 사우디 아라비안 오일 컴퍼니  
호지킨스, 로버트 피터  
사우디 아라비아, 31311, 다란, 1 이스턴 애비뉴,  
씨/오 사우디 아라비안 오일 컴퍼니  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
청운특허법인

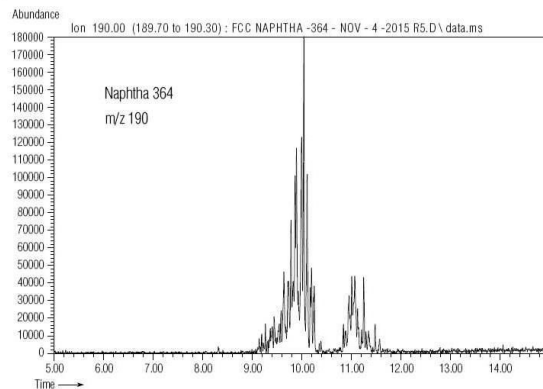
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 탄화수소 스트림의 탈올레핀화를 위한 개질된 초-안정 Y(USY) 제올라이트 촉매

(57) 요약

본 개시는 프레임워크-치환된 지르코늄 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄-개질된 초-안정성 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하는, 올레핀에 의한 방향족 알킬화 반응을 통한 탄화수소 스트림의 탈올레핀화 공정에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

*C07C 2/66* (2013.01)  
*C10G 29/20* (2013.01)  
*C10G 35/24* (2022.08)  
*B01J 2229/183* (2013.01)  
*C07C 2529/08* (2013.01)  
*C07C 2529/16* (2013.01)

(72) 발명자

**와타베, 미츠노리**

일본, 카나가와 2120013, 카와사키, 580 호리카와  
초 사이와이 구, 솔리드 에스큐. 이. 타워 16에프,  
씨/오 제이지씨 캐탈리스트즈 앤 케미컬즈 엘티디.

**카가와, 토모야스**

일본, 카나가와 2120013, 카와사키, 580 호리카와  
초 사이와이 구, 솔리드 에스큐. 이. 타워 16에프,  
씨/오 제이지씨 캐탈리스트즈 앤 케미컬즈 엘티디.

**우치다, 요지**

일본, 카나가와 2120013, 카와사키, 580 호리카와  
초 사이와이 구, 솔리드 에스큐. 이. 타워 16에프,  
씨/오 제이지씨 캐탈리스트즈 앤 케미컬즈 엘티디.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

방향족 화합물 및 올레핀을 함유하는 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정으로서, 탄화수소 피드를 프레임워크-치환된 초-안정 Y(ultra-stable Y, USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 여기서 제올라이트의 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 원자 및/또는 하프늄 원자로 치환되고, 여기서 올레핀은 탄화수소 피드 내의 방향족 화합물을 알킬화하여, 탈올레핀화된 탄화수소 생성물을 생성하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

촉매 내 프레임워크-치환된 USY형 제올라이트는 지르코늄 원자 및 티타늄 원자를 포함하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

촉매 내 프레임워크-치환된 USY형 제올라이트는, 각각 산화물 기준으로 계산되는, 약 0.1 내지 약 5 질량%의 지르코늄 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자를 포함하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

촉매 내 프레임워크-치환된 USY형 제올라이트는 알루미늄, 실리카-알루미나 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는 무기 산화물을 포함하는 지지체를 더욱 포함하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

탄화수소 피드는 약 15°C 내지 약 500°C의 비점 범위를 갖는 방향족 풍부 탄화수소 오일을 포함하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

약 50°C 내지 약 250°C의 반응 온도 범위, 약 1 내지 약 30 bar의 압력, 및 약 0.5 내지 약 50 h<sup>-1</sup>의 액체 시간당 공간 속도(LHSV)에서 작동되는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

탈올레핀화된 생성물은 약 500 ppm 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 0.5 ppm 미만의 황을 함유하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

탈올레핀화된 탄화수소 생성물이 약 100ppm 미만, 바람직하게는 약 10ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 0.5ppm 미만의 질소를 함유하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

탄화수소 피드는 약 1 wt% 초과와 올레핀을 함유하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

**청구항 10**

청구항 1에 있어서,

탈올레핀화된 탄화수소 생성물이 약 10 wt% 미만의 올레핀, 바람직하게는 약 1 wt% 미만의 올레핀, 더욱 바람직하게는 약 0.5 wt% 미만의 올레핀을 함유하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

**청구항 11**

청구항 1에 있어서,

탄화수소 피드는 적어도 95 wt%, 바람직하게는 적어도 약 99 wt%, 보다 바람직하게는 적어도 약 99.99 wt% 탈올레핀화되는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

**청구항 12**

청구항 1에 있어서,

탈올레핀화된 탄화수소 생성물은 약 60,000 미만, 바람직하게는 약 10,000 미만, 가장 바람직하게는 약 1,000 미만의 브롬 지수를 갖는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

**청구항 13**

청구항 1에 있어서,

탄화수소 피드 내 방향족 화합물은 벤젠 및 알킬화된 벤젠을 함유하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

**청구항 14**

청구항 13에 있어서,

탄화수소 피드 내 방향족 화합물은 C6 내지 C10 방향족 화합물을 포함하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

**청구항 15**

청구항 1에 있어서,

알킬화 반응은 탄화수소 피드에 평균 약 4 내지 약 8개의 탄소 원자를 추가하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

**청구항 16**

청구항 1에 있어서,

탈올레핀화된 탄화수소 생성물은 탄화수소 피드와 비교하여 더 적은 올레핀 탄화수소 및 더 많은 알킬화된 방향족 화합물을 포함하는, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

**청구항 17**

청구항 1에 있어서,

탄화수소 피드는 유체 접촉 분해(FCC) 나프타, 코팅 나프타, 또는 수소가 사용되지 않는 분해 유닛으로부터 나오는 기타 나프타인, 탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

**청구항 18**

청구항 1에 있어서,

촉매는 주기율표의 IUPAC 7족 내지 11족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성 금속을 더욱 포함하는,

탄화수소 피드의 탈올레핀화 공정.

**청구항 19**

방향족 화합물 및 올레핀을 함유하는 탄화수소 피드 내 방향족 화합물을 알킬화하기 위한 공정으로서, 상기 공정은 탄화수소 피드를 프레임워크-치환된 초-안정 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 여기서 제올라이트의 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부는 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자로 치환되고, 여기서 올레핀은 탄화수소 피드 내 방향족 화합물을 알킬화하여, 알킬화된 방향족 화합물을 생성하는, 탄화수소 피드 내 방향족 화합물을 알킬화하기 위한 공정.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 관련 출원에 대한 상호-참조
- [0002] 본 출원은 2019년 12월 16일자로 출원된 MODIFIED ULTRA-STABLE Y (USY) ZEOLITE CATALYST FOR DEOLEFINIZATION OF HYDROCARBON STREAMS이라는 제목의 미국 특허 출원 번호 16/715,555의 이익 및 우선권을 주장하며, 이는 여기에 전체가 참조로 통합된다.
- [0003] 발명의 분야
- [0004] 본 개시는 프레임워크-치환된 지르코늄 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄-개질된 초-안정 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하는, 올레핀에 의한 방향족 알킬화 반응을 통한 탄화수소 스트림의 탈올레핀화를 위한 공정에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0005] 발명의 배경기술
- [0006] 연료로 사용되는 정유 제품에 대한 관심이 높아지고 있다. 제품 사양은 이동식 및 고정식 배출원의 배출 감소에 관심이 있는 정부 기관과 이러한 연료를 사용하는 엔진 및 차량을 생산하는 산업에 의해 면밀히 조사되고 있다. 지역 및 국가 규정이 마련되어 있으며 가솔린 사양과 관련하여 계속 발전하고 있으며 자동차 제조업체는 휘발유 및 디젤의 수명 동안 상당히 낮은 배기 가스를 생산하는 차량을 제조할 수 있도록 가솔린 및 디젤에 대한 일련의 제한을 제안했다. 각각 10ppmw, 25V% 및 1V% 이하의 최대 황, 방향족 화합물 및 벤젠 수준이 규제 기관에 의해 목표로 설정되었다.
- [0007] 역사적으로, 납은 일반적으로 옥탄가를 증가시키기 위해 가솔린에 첨가되었다. 납 사용이 환경적 문제로 인해 단계적으로 중단되었을 때, 직접적인 대체 물질은 없었고, 대신 정유업체는 더 높은 옥탄가를 달성하기 위해 가솔린 블렌딩에서 사용되는 특정 탄화수소 분자를 전환했다. 재순환 및 보충(make-up) 수소의 존재하에, 하나 이상의 촉매의 존재 하에 다양한 반응을 수반하는, 촉매 개질은 탄화수소 혼합물을 정제하여 더 높은 옥탄가를 갖는 가솔린의 수율을 증가시키는데 널리 사용되는 공정이다.
- [0008] 일반적인 정유 공장에서는, 나프타는 수소화탈황 후 개질되어 가솔린의 옥탄가를 증가시킨다. 개질유(reformate)는 높은 수준의 벤젠을 함유하며, 이는 일반적으로 약 1-3 V% 벤젠 범위인, 특정 지리적 지역에서는 1 V% 미만의 벤젠 함량을 목표로 하는, 필수 연료 사양을 충족하기 위해 감소되어야 한다. 개질유에서 벤젠을 제거하는 기존의 방법은 분리 공정 및 수소화 공정을 포함한다. 분리 공정에서, 벤젠은 일반적으로 용매로 추출되며, 이후 막 분리 유닛 또는 기타 적절한 유닛 조작으로 용매로부터 분리된다. 수소화 공정에서, 나프타 스트림은 먼저 수소화처리 유닛에서 수소화처리되어 수소화처리된 나프타 스트림을 생성한다. 수소화처리 유닛은 필수 제품 사양을 충족시키기 위해 적어도 충분한 황과 질소를 제거하기에 효과적인 조건에서 작동한다. 예를 들어, 기존의 나프타 개질 시스템에서 수소화처리는 일반적으로 황과 질소를 0.5ppmw 미만 수준으로 제거하는데 효과적인 비교적 온화한 조건에서 발생한다. 수소화처리된 나프타 스트림은 개질 유닛에서 개질되어 가솔린 개질유 생성물 스트림을 생성한다. 개질유는 사양을 충족하기 위해 다른 가솔린 성분과 블렌딩되도록 가솔린 풀로 보내진다. 전형적인 가솔린 블렌딩 풀은 C4 및 약 205°C 미만의 비점을 갖는 더 중질의 탄화수소를 포함한다.
- [0009] 촉매 개질 공정에서, 파라핀과 나프텐은 재구성되어 비교적 높은 옥탄가의 이성질화된 파라핀과 방향족을 생성한다. 촉매 개질은 저옥탄가 n-파라핀을 i-파라핀 및 나프텐으로 전환한다. 나프텐은 더 높은 옥탄가 방향족으로 전환된다. 방향족은 본질적으로 변하지 않고 남아 있거나 일부는 수소의 존재 하에 일어나는 역반응으로 인

해 수소화되어 나프텐을 형성할 수 있다.

- [0010] 촉매 개질과 관련된 반응은 일반적으로 분해, 탈수소고리화, 탈수소화 및 이성질화의 4가지 범주로 분류된다. 특정 탄화수소/나프타 피드 분자는 하나 이상의 범주의 반응을 겪을 수 있고 및/또는 하나 이상의 생성물을 형성할 수 있다. 촉매 개질 공정을 위한 촉매는 활성 성분으로서 귀금속, 즉 IUPAC 8-10족 금속을 함유하는 단관능 또는 이관능 개질 촉매이다. 이-관능 촉매는 금속 부위와 산성 부위를 모두 갖는다. 정유 공장은 일반적으로 백금 촉매 및/또는 알루미늄에 지지된 팔라듐을 개질 촉매로 사용한다.
- [0011] 개질유는 일반적으로 고부가가치 제품, 예컨대 크실렌 및 벤젠을 회수하고, 저가 제품, 예컨대 톨루엔을 고부가가치 제품으로 전환하기 위해, 여러 공정 단계를 거치는 방향족 회수 컴플렉스로 보내진다. 예를 들어, 개질유에 존재하는 방향족은 일반적으로 탄소 수에 따라 다른 분획으로 분리된다; 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 및 에틸벤젠 등. 이후 C8 분획은 더 높은 가치의 파라-크실렌을 만들기 위해 처리 스킴에 적용된다. 파라-크실렌은 일반적으로 선택적 흡착 또는 결정화를 사용하여 오쏘-크실렌, 메타-크실렌 및 에틸벤젠으로부터 파라-크실렌을 분리함으로써 C8 분획으로부터 고순도로 회수된다. 파라-크실렌 분리 후 남은 오쏘-크실렌과 메타-크실렌은 이성질화되어 평형 크실렌 혼합물을 생성한다. 에틸벤젠은 크실렌으로 이성질화되거나 벤젠과 에탄으로 탈알킬화된다. 그 다음, 파라-크실렌은 흡착 또는 결정화를 사용하여 오쏘-크실렌 및 메타-크실렌으로부터 분리되고, 파라-크실렌-제거된 스트림은 소멸(extinction)되기 위해, 오쏘-크실렌 및 메타-크실렌이 파라-크실렌으로 전환되고 회수될 때까지 이성질화 유닛으로, 이후 파라-크실렌 회수 유닛으로 재순환된다.
- [0012] 방향족 컴플렉스에서, 다양한 공정 유닛이 사용되어 나프타 또는 열분해 가솔린을 벤젠, 톨루엔, 및 혼합된 크실렌("BTX")으로 전환하며, 이는 다양한 기타 화학 제품의 생산에 사용되는 기본 석유화학 중간체이다. BTX의 생산을 최대화하기 위해, 방향족 컴플렉스에 대한 피드는 일반적으로 C6에서 C11 화합물로 제한된다. 대부분의 방향족 컴플렉스에서, 혼합된 크실렌은 컴플렉스 내에서 처리되어 특정 이성질체인 파라-크실렌을 생성하며, 이는 다운스트림에서 처리되어 테레프탈산을 생산할 수 있다. 상기 테레프탈산은 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르를 만드는데 사용된다. 벤젠과 파라-크실렌의 생산량을 증가시키기 위해, 톨루엔과 C9 및 C10 방향족 화합물은 톨루엔, C9, C10 트랜스알킬화/톨루엔 불균화(disproportionation) (TA/TDP) 공정 유닛을 통해 컴플렉스 내에서 처리되어 벤젠 및 크실렌을 생산한다. 남아있는 톨루엔, C9 및 C10 방향족은 소멸될 때까지 재순환된다. C10보다 중질의 화합물은, 유닛에서 사용되는, 더 높은 온도, 종종 400°C 초과에서 사용되는 촉매의 빠른 비활성화를 일으키는 경향이 있기 때문에, 일반적으로 TA/TDP 유닛에서 처리되지 않는다.
- [0013] 파라-크실렌이 컴플렉스에서 선택적 흡착 공정 유닛에 의해 혼합된 크실렌으로부터 회수될 때, 선택적 흡착 유닛에 대한 C8 피드는 피드 내 스티렌과 같은 알케닐 방향족 및 올레핀을 제거하기 위해 처리된다. 올레핀 물질은 반응하여 제올라이트 흡착제의 기공을 폐색할 수 있다. 올레핀을 제거하는 2가지 알려진 방법이 있다: (1) 선택적 수소화; 및 (2) 클레이 처리. 기존 방법에 따르면, 올레핀 물질은 C8+ 스트림을 클레이 또는 산성 촉매를 가로질러 통과시키고 올레핀 및 알케닐 방향족을 다른(일반적으로 방향족) 분자와 반응시켜, 더 중질의 화합물(C16+)을 형성함으로써 제거된다. 상기 더 중질의 화합물은 일반적으로 분별(fractionation)에 의해 혼합된 크실렌으로부터 제거된다. 중질 화합물은, 촉매를 비활성화하는 경향성으로 인해 TA/TDP 유닛에서 처리될 수 없으며, 일반적으로 더 낮은 가치의 연료 블렌드 스톱으로서 컴플렉스로부터 제거된다.
- [0014] 클레이 처리는 올레핀 함량을 감소시켜 방향족 회수 컴플렉스의 방향족 추출물 스트림 및 중질 개질유의 브롬지수(BI)를 낮추는데 사용된다. 공정에서, 혼합 크실렌, 벤젠/톨루엔 또는 각각의 조합의 스트림은 피드 히터에서 예열된다. 스트림은 이후 클레이 촉매를 함유하는 액상 반응기로 보내진다. 반응기는 하나는 사용 중이고 하나는 대기 모드에 있는 2개의 용기(vessel)로 구성된다. 1차 반응은 방향족 분자의 올레핀과의 산-촉매화된 알킬화이며, 이는 중질 방향족 화합물의 형성을 결과한다. 중질 방향족 화합물은 이후 분별되고 공정 바텀 스트림으로서 얻어진다.
- [0015] 그러나 클레이 처리는 클레이가 교환되어야 하는 약 6개월인 주기 길이 및 더 중질의 스트림의 형성과 같은, 단점을 갖는다. 탈올레핀화 반응을 위한 대안적인 촉매를 찾을 당업계의 필요가 있다.

**발명의 내용**

- [0016] 본 개시는 지르코늄 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄-개질된 초-안정 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하는, 올레핀에 의한 방향족 알킬화 반응을 통해 탄화수소 스트림을 탈올레핀화(즉, 올레핀을 제거)하는 공정을 제공한다.
- [0017] 본 개시는 종래 공정에서 사용되는 클레이를 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 및/또는 하프늄(Hf)가 탈알루미늄화 후

에 제올라이트 촉매 내에 삽입된, 포스트-개질된, 프레임-워크 치환된 초-안정 Y(USY) 제올라이트를 함유하는 촉매로 대체함으로써 방향족-풍부 개질유의 탈올레핀화를 위한 대안적인 촉매 및 공정을 제공한다. 공정은 프레임워크-치환된 USY 제올라이트 촉매를 사용하여 올레핀을 알킬화제로서 사용하는 방향족 알킬화 반응에 의해 방향족 풍부 탄화수소 스트림을 탈올레핀화한다. 본원에서 입증된 바와 같이, 공급원료로서 사용된 FCC 나프타 샘플은 본 개시에 따른 개질된 USY 제올라이트 함유 촉매로 처리되었다. 초기 FCC 나프타 피드 및 개질된 USY 제올라이트 촉매로 처리된 샘플 간의 m/z 190 이온(모든 C7 방향족 화합물을 나타냄)의 GC-MS 비교는 방향족 알킬화 제품을 나타내는 새로운 고분자량 제품을 보여준다. FT-MS 분석은 유사한 이중 결합 증가성을 유지하면서 평균적으로 약 4-8개의 탄소 원자를 추가함으로써 FCC 나프타 알킬화가 발생했음을 확인한다.

- [0018] 따라서, 일부 구현예에서, 본 개시는 탄화수소 피드를 프레임워크-치환된 초-안정 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매와 접촉함으로써, 방향족 화합물 및 올레핀을 함유하는 탄화수소 피드의 탈올레핀화를 위한 공정을 제공한다.
- [0019] 다른 구현예에서, 본 개시는 탄화수소 피드를 프레임워크-치환된 초-안정 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매와 접촉함으로써 방향족 화합물 및 올레핀을 함유하는 탄화수소 피드 내 방향족 화합물을 알킬화하기 위한 공정을 제공한다.
- [0020] 본 개시의 공정에서, 올레핀은 탄화수소 피드 내에 존재하는 방향족의 알킬화제로서 기능하여, 알킬화된 방향족 화합물 및 탈올레핀화된 탄화수소 생성물을 생성한다.
- [0021] 일부 구현예에서, 프레임워크-치환된 초-안정 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매는 이의 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자로 치환된 것이다.
- [0022] 일부 구현예에서, 프레임워크-개질된 USY 제올라이트는 본원에 기재된 바와 같이, 예컨대 알루미늄, 실리카-알루미늄 등과 같은 무기 산화물을 함유하는 지지체 상에 담지될 수 있다.
- [0023] 본 개시의 추가 구현예 및 적용 가능성의 전체 범위는 이후에 주어지는 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 그러나 본 발명의 사상 및 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 상세한 설명으로부터 당업자에게 명백해질 것이기 때문에, 상세한 설명 및 특정 실시예는, 본 발명의 바람직한 구현예를 나타내면서도, 단지 예시로서 주어지는 것임이 이해되어야 한다.

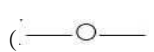

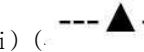
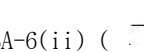
**도면의 간단한 설명**

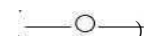

[0024] 본 발명의 보다 완전한 이해 및 그 많은 특징 및 이점은 다음의 상세한 설명 및 첨부 도면을 참조하여 달성될 것이다. 도면이 본 개시의 단지 하나의 구현예를 예시하고 따라서 그 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다는 것에 유의하는 것이 중요하다.

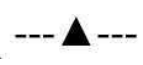
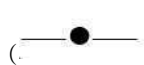
도 1a-1b는 FCC 나프타 피드(도 1a, 나프타 364) 및 반응 생성물 RPHSA-5(도 1b)의 m/z 190 이온의 GC-MS 비교를 도시한다.

도 2a-2b는 FCC 나프타 피드(도 2a, 나프타 365) 및 반응 생성물 RPHSA-6(도 2b)의 m/z 190 이온의 GC-MS 비교를 도시한다.

도 3. RPHSA-6 및 초기 FCC 나프타 피드에 해당하는 탄소 수. 실험은 이중으로 수행되었다. 피드(i)

(); 피드(ii) (); RPHSA-6(i) (); RPHSA-6(ii) (.

도 4. 생성물 및 초기 FCC 나프타 피드의 이중 결합 증가. 피드(i) (); 피드(ii) ();

RPHSA-6(i) (); RPHSA-6(ii) (.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0025] 특정 구현예의 상세한 설명
- [0026] 본 개시는 방향족 화합물 및 올레핀을 함유하는 탄화수소 피드의 탈올레핀화를 위한 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 탄화수소 피드를 이의 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 하프늄 원자로 치환되는 프레임워크-치환된 초-안정 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매와

접촉시키는 단계를 포함하고, 여기서 올레핀은 탄화수소 피드 내 방향족 화합물을 알킬화하여, 탈올레핀화된 탄화수소 생성물을 생성한다.

- [0027] 본 개시는 또한 방향족 화합물 및 올레핀을 함유하는 탄화수소 피드에서 방향족 화합물을 알킬화하는 공정에 관한 것이고, 상기 공정은 탄화수소 피드를 이의 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 원자 및/또는 hafnium 원자로 치환되는 프레임워크-치환된 초-안정 Y(USY)형 제올라이트를 함유하는 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 올레핀은 탄화수소 피드 내 방향족 화합물을 알킬화하여, 알킬화된 방향족 화합물을 생성한다.
- [0028] 프레임워크 치환된 초안정 Y(USY) 제올라이트를 갖는 촉매
- [0029] 본 발명의 공정에서 사용되는 촉매는 제올라이트 프레임워크를 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 원자 및/또는 hafnium 원자를 치환되는 프레임워크 치환된 제올라이트를 함유한다.
- [0030] 일부 구현예에서, 본 개시의 공정에서 사용되는 프레임워크-치환된 제올라이트 촉매는 실리콘 원자 및 알루미늄 원자가 제올라이트 프레임워크를 형성하고 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 원자 및/또는 hafnium 원자로 치환되는, 초-안정 Y형 제올라이트이다. 예를 들어, 제올라이트 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자만으로 치환되는 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트는 "지르코늄-치환된 제올라이트" 또는 "Zr-USY"로 지칭되고; 프레임워크-치환된 제올라이트의 제올라이트 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 티타늄 원자로만 치환되는 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트는 "티타늄-치환된 제올라이트" 또는 "Ti-USY"로 지칭되며; 제올라이트 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자 및 티타늄 원자로만 치환되는 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트는 "지르코늄.티타늄-치환된 제올라이트" 또는 "Zr.Ti-USY"로 지칭되며; 및 제올라이트 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부가 지르코늄 원자, 티타늄 및 hafnium 원자로 치환되는 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트는 "지르코늄.티타늄.hafnium 치환된 제올라이트" 또는 "Zr.Ti.Hf-USY"로 지칭된다.
- [0031] 초-안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자에 치환되는 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 hafnium 원자는 초-안정 Y형 제올라이트의 프레임워크의 성분으로 작용한다. 치환은 예컨대 자외선, 가시광선, 및 근적외선 분광광도법(UV-Vis-NIR), 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR) 또는 핵자기공명분광법(NMR)에 의해 확인될 수 있다.
- [0032] 일부 구현예에서, 치환된 원자에 더하여, 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 hafnium 원자는, 미국 특허 번호 10,293,332에 기술된 바와 같이, USY형 촉매의 프레임워크의 외부에 추가로 부착(담지)되거나 또는 프레임워크에 결합될 수 있으며, 이는 본원에 완전히 제시된 바와 같이, 전체가 참조로서 본원에 통합된다.
- [0033] 일부 구현예에서, 촉매의 프레임워크-치환된 제올라이트는, 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 hafnium 원자를 프레임워크-치환된 제올라이트에 기초하여 산화물의 질량 기준으로(즉, "ZrO<sub>2</sub>", "TiO<sub>2</sub>" and "HfO<sub>2</sub>") 함유한다. 본원에서 고려되는 바와 같이, 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 hafnium 원자의 함량 범위(산화물 기준)는 제올라이트 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자에 대해 치환된 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 hafnium 원자 및 상술한 알루미늄 원자에 대해 치환되지 않은 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 hafnium 원자의 모든 함량을 포함한다.
- [0034] 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트가 전술한 지르코늄 원자 및 티타늄 원자 및/또는 hafnium 원자를 함유하는 경우, 티타늄 원자 및/또는 hafnium 원자에 대한 지르코늄 원자의 질량비(산화물의 단위로)는 특별히 제한되지 않으며, 본 발명의 공정을 수행하는데 효과적인 지르코늄, 티타늄 또는 hafnium의 임의의 비율이 사용될 수 있음이 당업자에 의해 인식된다.
- [0035] 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트의 지르코늄 원자 및/또는 티타늄 및/또는 hafnium 원자 함량은 예를 들어, X선 형광 분석기, 고주파 플라즈마 방출 분광기, 원자 흡수 분광기 등으로 측정될 수 있다.
- [0036] 일부 구현예에서, 지르코늄 및/또는 티타늄 및/또는 hafnium-개질된 USY 촉매의 입자는 50 nm 이하의 직경을 갖는다.
- [0037] 프레임워크-치환된 제올라이트를 생성하기 위한 방법
- [0038] 본 발명의 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트는 미국 10,293,332에 기술된 방법에 따라 생성될 수 있다. 예

를 들어, 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트는 USY-형 제올라이트를 500℃ 내지 700℃에서 소성하고, USY형 제올라이트는 2.430 내지 2.450 nm의 결정 격자 상수, 600 내지 900 m<sup>2</sup>/g의 비표면적, 및 20 내지 100의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 SiO<sub>2</sub>의 몰 비를 가지며, 소성된 USY-형 제올라이트를 함유하는 현탁액을 형성하며, 현탁액은 5 내지 15의 액체/고체 질량비를 가지고, 상기 현탁액의 pH가 1.0 내지 2.0이 되도록 무기산 또는 유기산을 첨가하고, 이어서 지르코늄 화합물 및/또는 하프늄 화합물을 함유하는 용액을 첨가하고, 혼합하고, 상기 용액을 예를 들어, 혼합된 용액이 약 7의 pH를 갖도록 수성 암모니아로 중화함으로써, 생성될 수 있다.

[0039] 초-안정 Y형 제올라이트는 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트를 제조하기 위한 원료 중 하나로 사용된다. 초-안정 Y형 제올라이트는 2.430 nm 이상 2.450 nm 이하의 범위에 속하는 결정 격자 상수(UD), 600 내지 900 m<sup>2</sup>/g의 비표면적, 및 SiO<sub>2</sub> 대 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 관하여 20 내지 100의 범위에 속하는 몰 비(실리카-알루미나 비)를 갖는 제올라이트를 의미한다. 초-안정 Y형 제올라이트는 당업계에 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0040] 프레임워크-개질된 초-안정 Y형 제올라이트를 생성하기 위한 방법에 있어서, 골격의 알루미늄(제올라이트 프레임워크를 형성하지 않는 알루미늄 원자)은 초-안정 Y형 제올라이트를 얻기 위해 초-안정 Y형 제올라이트 원료로부터 제거될 수 있다. 골격의 알루미늄은 예를 들어, 초-안정 Y형 제올라이트를 40 내지 95℃의 온수에 분산시켜 현탁액을 제조하고, 상기 현탁액에 황산을 첨가하고, 이를 온도를 40 내지 95℃로 유지하면서 10분 내지 3시간 동안 교반시켜 골격의 알루미늄을 용해시키는 방법에 의해 제거될 수 있다. 골격의 알루미늄을 용해시킨 후, 현탁액은 여과되고, 필터 상의 잔류물은 40 내지 95℃의 정제수로 세척되고, 100 내지 180℃에서 3 내지 30 시간 동안 건조됨으로써, 골격의 알루미늄이 제거된 초-안정 Y형 제올라이트가 얻어질 수 있다.

[0041] 또한, 프레임워크-개질된 초-안정 Y형 제올라이트를 생성하기 위한 방법에 있어서, 초-안정 Y형 제올라이트 원료는 500℃ 내지 700℃에서, 바람직하게는 550℃ 내지 650℃에서 하소될 수 있다. 하소 시간은 목적으로 하는 프레임워크-치환된 제올라이트가 얻어지는 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 30분 내지 10시간의 범위에서 하소된다. 초-안정 Y형 제올라이트의 하소 분위기와 관련하여, 이는 바람직하게는 공기 중에서 수행된다. 하소된 초-안정 Y형 제올라이트는 약 20℃ 내지 약 30℃의 온도를 갖는 물에 현탁되어 현탁액을 형성한다. 초-안정 Y형 제올라이트 현탁액의 농도와 관련하여, 액체/고체 질량비가 5 내지 15인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 8 내지 12의 질량비가 권장된다.

[0042] 다음으로, 상기 현탁액의 pH가 1.0 내지 2.0으로 제어되도록 무기산 또는 유기산이 첨가되며, 이어서 지르코늄 화합물 및/또는 하프늄 화합물을 함유하는 용액이 첨가되고 혼합된다. 그 후, 혼합된 용액은 중화되고(pH 7.0 내지 7.5), 바람직하게는 80 내지 180℃에서 건조됨으로써 상기 프레임워크-치환된 제올라이트가 얻어질 수 있다.

[0043] 황산, 질산, 염산 등이 상기 사용되는 무기산으로서 주어질 수 있고, 그 중에서도 황산, 염산 등이 특히 바람직하다. 또한, 카복시산이 상술한 유기산으로서 적합하게 사용될 수 있다. 무기산 또는 유기산의 사용량은 현탁액의 pH가 1.0 내지 2.0의 범위로 제어되는 한, 제한되지 않으며, 이는, 예를 들어, 초-안정 Y형 제올라이트 내 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양을 기준으로 하여 0.5- 내지 4.0-배 몰량, 바람직하게는 0.7- 내지 3.5-배 몰량이지만, 상기 범위에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 상기 지르코늄 화합물의 예는, 지르코늄 황산염, 지르코늄 질산염, 지르코늄 염화물 등을 포함한다. 이들 화합물 중에서, 지르코늄 황산염, 지르코늄 질산염 등이 특히 바람직하다. 첨가되는 지르코늄 화합물의 양은 상기 초-안정 Y형 제올라이트에 대한 지르코늄 산화물 기준으로 바람직하게는 약 0.1 질량% 내지 약 5 질량%, 보다 바람직하게는 약 0.2 질량% 내지 약 4 질량%이다. 통상, 지르코늄 화합물을 물에 용해시킴으로써 제조되는 지르코늄 화합물의 수용액은 지르코늄 화합물로서 적합하게 사용된다.

[0045] 상기 하프늄 화합물의 예는 하프늄 염화물, 하프늄 질산염, 하프늄 불화물, 하프늄 브롬화물, 하프늄 수산염(oxalate) 등을 포함한다. 이들 화합물 중에서, 하프늄 염화물, 하프늄 질산염 등이 특히 바람직하다. 첨가된 하프늄 화합물의 양은 초-안정 Y형 제올라이트에 대해 하프늄 산화물 기준으로 바람직하게는 약 0.1 질량% 내지 약 5 질량%이고, 보다 바람직하게는 약 0.2 질량% 내지 약 4 질량%이다. 통상, 하프늄 화합물을 물에 용해시킴으로써 제조되는 하프늄 화합물의 수용액은 하프늄 화합물로서 적합하게 사용된다.

[0046] 일부 구현예에서, 티타늄 화합물은 상기 혼합된 용액에 첨가될 수 있다. 티타늄 화합물의 예는 티타늄 황산염, 티타늄 아세테이트, 티타늄 염화물, 티타늄 질산염, 및 티타늄 락테이트를 포함한다. 이들 화합물 중, 티타늄 황산염, 티타늄 아세테이트 등이 특히 바람직하다. 첨가되는 티타늄 화합물의 양은 초-안정 Y형 제올라이트에

대해 산화물 기준으로 바람직하게는 약 0.1 질량% 내지 약 5 질량%이고, 보다 바람직하게는 약 0.2 질량% 내지 약 4 질량%이다. 통상, 티타늄 화합물을 물에 용해시킴으로써 제조되는 티타늄 화합물의 수용액은 티타늄 화합물로서 적합하게 사용된다.

[0047] 상기 현탁액의 pH는 지르코늄 화합물, 하프늄 화합물 또는 티타늄 화합물의 수용액을 상기 초-안정 Y형 제올라이트의 현탁액과 혼합 중에 발생하는 침전을 방지하기 위해 미리 1.0 내지 2.0으로 제어되어야 한다.

[0048] 지르코늄 화합물, 하프늄 화합물 또는 티타늄 화합물의 수용액을 초-안정 Y형 제올라이트의 현탁액과 혼합하는 경우, 바람직하게는 상기 수용액은 현탁액에 서서히 첨가된다. 현탁액에 전술한 수용액의 첨가를 종료한 후, 용액은 바람직하게는 예를 들어 실온(약 25°C 내지 약 35°C)에서 3 내지 5시간 동안 교반함으로써 혼합된다. 또한, 상기 혼합이 종료된 후, 상기 혼합된 용액은 pH가 7.0 내지 7.5로 제어되도록 수성 암모니아 등과 같은 알칼리를 첨가하여 중화되고, 이에 의해 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트가 얻어질 수 있다.

[0049] 지르코늄 화합물(또는 이의 수용액)만이 상기 현탁액에 첨가되는 화합물로서(또는 이의 수용액) 사용되는 경우, 지르코늄 원자가 초-안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부에 대해 치환되는 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트(Zr-USY)가 형성되고; 하프늄 화합물(또는 이의 수용액)만이 사용되는 경우, 하프늄 원자가 초-안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부에 대해 치환되는 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트(Hf-USY)가 형성되고; 티타늄 화합물(또는 이의 수용액)만이 사용되는 경우, 티타늄 원자가 초-안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부에 대해 치환되는 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트(Ti-USY)가 형성되고; 지르코늄 화합물 및 티타늄 화합물(또는 이의 수용액)이 사용되는 경우, 지르코늄 원자 및 티타늄 원자가 초-안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부에 대해 치환되는 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트(Zr.Ti-USY)가 형성되고; 지르코늄 화합물 및 하프늄 화합물(또는 이의 수용액)이 사용되는 경우, 지르코늄 원자 및 하프늄 원자가 초-안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부에 대해 치환되는 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트(Zr.Hf-USY)가 형성되고; 및 지르코늄 화합물 티타늄 화합물 및 하프늄 화합물(또는 이의 수용액)이 사용되는 경우, 지르코늄 원자, 티타늄 원자, 및 하프늄 원자가 초-안정 Y형 제올라이트의 프레임워크를 형성하는 알루미늄 원자의 일부에 대해 치환되는 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트(Zr.Ti.Hf-USY)가 형성됨이 당업자에게 명백하다.

[0050] 생성된 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트는 바람직하게는 여과되고, 필요에 따라 물로 세척되고, 약 80°C 내지 약 180°C에서 건조된다.

[0051] 프레임워크-개질된 USY 제올라이트는 상술한 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트 외에 상기 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트를 제외한 무기 산화물을 함유하는 지지체 상에 담지될 수 있다. 무기 산화물은 일반적으로 과립화제 또는 바인더로서 작용하는 물질을 함유한다. 통상, 초-안정 Y형 제올라이트를 포함하는 지지체에 함유되고, 과립화제 등으로 사용되는 공지의 물질이 사용될 수 있다. 무기 산화물의 예는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미늄, 알루미늄-티타니아, 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-보리아, 인-알루미늄, 실리카-알루미늄-보리아, 인-알루미늄-보리아, 인-알루미늄-실리카, 실리카-알루미늄-티타니아, 및 실리카-알루미늄-지르코니아를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 본 개시에서, 특히, 알루미늄, 실리카-알루미늄으로 주로 구성되는 무기 산화물이 선호된다.

[0052] 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트의 함량 및 지지체의 무기 산화물 함량은 목적에 따라 적절히 결정될 수 있다. 지지체는 약 2 질량% 내지 약 80 질량%, 바람직하게는 약 10 질량% 내지 약 80 질량%, 보다 바람직하게는 약 20 질량% 내지 약 70 질량%의 촉매 내 프레임워크-치환된 제올라이트 및 약 98 질량% 내지 약 20 질량%, 바람직하게는 약 90 질량% 내지 약 20 질량%, 및 보다 바람직하게는 약 80 질량% 내지 약 30 질량%의 무기 산화물 함량을 포함한다.

[0053] 금속 성분:

[0054] 본 개시의 공정에 사용되는 촉매는 IUPAC 주기율표 7족 내지 11족 금속으로 이루어지 군으로부터 선택되는 활성 금속 성분을 더욱 포함할 수 있다. 활성 금속의 예는 장 주기율표의 8족의 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 텅스텐 및 8족의 코발트 또는 니켈의 조합; 및 백금족(백금, 로듐, 팔라듐 등)의 금속 성분을 포함한다.

[0055] 금속 성분은 산화물에 관하여 약 0.01 내지 약 40 질량%의 양으로 촉매 내에 함유될 수 있다. 몰리브덴,

텅스텐, 코발트 또는 니켈의 경우, 이들의 양은 특히 바람직하게는 촉매의 질량을 기준으로 산화물에 관하여 약 3 내지 약 30 질량%이다. 백금족(백금, 로듐, 팔라듐 등)의 경우, 이들의 양은 특히 바람직하게는 금속에 관하여 약 0.01 내지 약 2 질량%이다.

[0056] 방향족 알킬화/탈올레핀화를 위한 장치/공정 파라미터

[0057] 본 개시의 방향족 알킬화 및 탈올레핀화 공정을 위한 장치는 전술한 반응을 수행하는 한 특별히 제한되지 않는다. 다양한 유형의 장치가 사용될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 본 개시의 공정은 고정-층 반응기, 에블레이티드-층 또는 슬러리-층 또는 이동-층 반응기 또는 CSTR, 또는 배치형 반응기 등에서 수행될 수 있다.

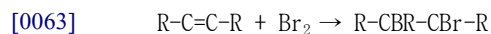
[0058] 탄화수소 피드

[0059] 본 발명의 공정에 사용되는 탄화수소 피드는 방향족 탄화수소가 풍부한 임의의 탄화수소 피드일 수 있다. 일부 구현예에서, 방향족 탄화수소 피드는 촉매 개질 공정에 의해 형성되는 개질유이다. 적합한 개질유는 경질 개질유, 중질 개질유, 또는 하트 컷 개질유를 포함하지만, 제한되지 않는다. 탄화수소 피드는 바람직하게는 C6-C8 방향족과 같은 방향족 탄화수소가 풍부하다. 일 바람직한 구현예에서, 방향족-풍부 탄화수소 피드는 유체 접촉 분해(FCC) 나프타이다. 다른 구현예에서, 방향족-풍부 탄화수소 피드는 코킹 나프타 또는 수소가 사용되지 않은 분해 유닛으로부터 나오는 기타 나프타 중 임의의 하나 이상이다.

[0060] 개질유 피드는 일반적으로 매우 적은 양의 황을 함유하는데, 이는 생성되는 가솔린 제품이 현재 황 사양을 준수하기 위해, 허용가능한 수준의 황을 함유하도록 개질유 피드가 일반적으로 개질 전에 탈황을 거치기 때문이다. 다른 공급원, 예컨대 FCC 나프타로부터의 방향족 스트림은 일반적으로 개질유보다 더 높은 수준의 불순물을 함유하므로, 일반적으로 오염물, 특히 질소(N) 및 황(S) 종을 제거하기 위한 피드 전처리를 요구한다. 이들 종의 제거는 분별, 흡착 및/또는 수소화처리/스트리핑과 같은 통상적인 처리에 의해 유발될 수 있다. 일부 구현예에서, 탈올레핀화된 탄화수소 생성물은 바람직하게는 약 500 ppm 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 0.5 ppm 미만의 황을 함유한다. 다른 구현예에서, 탈올레핀화된 탄화수소 생성물은 약 100 ppm 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 0.5 ppm 미만의 질소를 함유한다.

[0061] 일부 구현예에서, 탄화수소 피드는 약 15°C 내지 약 500°C의 비점 범위를 갖는 방향족 풍부 탄화수소 오일을 포함한다. 다른 구현예에서, 탄화수소 피드는 약 15°C 내지 약 250°C의 비점 범위를 갖는 방향족 풍부 탄화수소 오일을 포함한다. 다른 구현예에서, 탄화수소 피드는 약 250°C 내지 약 500°C의 비점 범위를 갖는 방향족 풍부 탄화수소 오일을 포함한다. 다른 구현예에서, 탄화수소 피드는 약 250°C 내지 약 400°C의 비점 범위를 갖는 방향족 풍부 탄화수소 오일을 포함한다.

[0062] 일부 구현예에서, 방향족 풍부 탄화수소 스트림은 적어도 60,000 미만, 바람직하게는 10,000 미만, 가장 바람직하게는 1,000 미만의 브롬 지수를 갖는다. 본원에 사용된, 용어 "브롬 지수"(BI)는 탄화수소 샘플의 올레핀성을 나타내며, 전위차 적정에 의해 결정된다. 반응에 따르면, 올레핀 분자 1몰은 브롬 1몰을 소모하므로, 테스트는 탄화수소 샘플 100g당 브롬의 mg으로 보고되며, 이는 브롬가이다. 브롬 지수는 브롬 수의 100배이다. 반응은



[0064] 이고, 여기서 각 "R"은 올레핀 사슬의 일부이다.

[0065] 본원에 상세히 기술된 바와 같이, 본 개시의 공정에서, 방향족-풍부 탄화수소에 존재하는 올레핀은 방향족 분획을 알킬화하는 알킬화제로서 기능하고, 초기 방향족 피드와 비교하여 더 높은 분자량의 방향족 분획을 갖는 생성물을 결과한다. 일부 구현예에서, 알킬화 반응은 평균적으로 대략 2 내지 10개의 탄소 원자를 추가한다. 다른 구현예에서, 알킬화 반응은 평균적으로 대략 4 내지 10개의 탄소 원자를 추가한다. 다른 구현예에서, 알킬화 반응은 평균적으로 대략 4 내지 8개의 탄소 원자를 추가한다. 일부 구현예에서, 탄화수소 피드의 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 에틸벤젠, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 알킬화된 방향족 화합물은 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 에틸벤젠, 또는 C9+ 방향족을 함유하는 더 높은 방향족 분획으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0066] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "BTX"는 벤젠(C6), 톨루엔(C7), 및 혼합 크실렌(C8)을 포함하는 조성물을 의미한다. 본원에 표시된 용어 "크실렌"은 오쏘 크실렌(o-크실렌), 메타-크실렌(m-크실렌), 파라-크실렌(p-크실렌), 또는 이들의 임의의 조합 중 어느 하나를 의미한다. 전체에 걸쳐 사용된, "혼합 크실렌"은 o-크실렌, m-크실렌, 및 p-크실렌 중 임의의 하나 이상을 지칭한다.

- [0067] 전체에 걸쳐 사용된, "C"에 대한 참조 및 숫자는 탄화수소의 탄소 원자의 수를 지칭한다. 예를 들어, C6은 6개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소를 지칭하고, C7은 7개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소를 지칭한다, 등.
- [0068] 알킬화 반응의 결과로서, 탄화수소 생성물의 올레핀의 양은 초기 피드의 올레핀의 양에 비해 감소된다. 따라서, 일부 구현예에서, 탈올레핀화된 탄화수소 생성물은 탄화수소 피드에 비해 더 적은 올레핀 탄화수소 및 더 많은 알킬화된 방향족 화합물을 포함한다.
- [0069] 일부 비-제한적인 구현예에서, 탄화수소 피드는 약 1 wt% 초과와 올레핀을 함유한다. 다른 구현예에서, 탄화수소 피드는 약 10 wt% 초과와 올레핀을 함유한다. 다른 구현예에서, 탄화수소 피드는 약 25 wt% 초과와 올레핀을 함유한다. 다른 구현예에서, 탈올레핀화된 탄화수소 생성물은 약 10 wt% 미만의 올레핀, 바람직하게는 약 1 wt% 미만의 올레핀, 보다 바람직하게는 약 0.5 wt% 미만의 올레핀을 함유한다. 또 다른 구현예에서, 탄화수소 피드 스트림은 적어도 약 95 wt%, 바람직하게는 적어도 약 99 wt%, 보다 바람직하게는 적어도 약 99.99 wt% 탈올레핀화된다.
- [0070] 본원에 사용된 용어 "올레핀"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 나타낸다. 올레핀의 비-제한적인 예는 에틸렌, 프로필렌, 부텐과 같은 경질 올레핀, 또는 더 긴 사슬 올레핀, 예컨대 펜텐, 헥센 펜텐, 옥텐 등을 포함한다.
- [0071] 공정은 방향족 알킬화/탈올레핀화 반응을 유발시키기에 적합한 조건에서 수행된다. 당업자는 원하는 결과를 달성하기 위해 온도 및 압력과 같은 공정 파라미터를 결정할 수 있다. 일부 구현예에서, 공정은 약 50°C 내지 약 250°C의 반응 온도 범위, 약 1 내지 약 30 bar의 압력 및 약 0.5 내지 약 5h<sup>-1</sup>의 액체 시간당 공간 속도(LHSV)에서 작동된다.
- [0072] 실시예
- [0073] 다음 실시예는 본 개시의 구현예를 더 잘 예시하기 위해 제공된다. 그러나 이들 실시예가 본질적으로 단지 예시적인 것이며, 본 개시의 공정 구현예가 반드시 이에 제한되는 것이 아님이 이해되어야 한다.
- [0074] 실시예 1: 물질 및 방법
- [0075] 특성 및 조성이 표 1에 나와 있는 FCC 나프타 샘플이 공급 원료로 사용되어, 방향족 알킬화를 입증했다. 실험은 콘텐서가 있는 둥근 바닥 플라스크에서 수행되었다. 고체 촉매는 액체에 첨가되었고, 환류되었다.

**표 1**

공급원료 특징

특징/조성	유닛	값
밀도	g/cc	0.7615
질소	ppmw	16
n-파라핀	W%	4.4
i-파라핀	W%	25.0
올레핀	W%	26.7
나프텐	W%	9.1
방향족	W%	33.0
옥시게네이트	W%	1.8
SIMDIST* (D2887)		
0 W%	°C	13
5 W%	°C	20
10 W%	°C	25
30 W%	°C	64
50 W%	°C	101
70 W%	°C	147
90 W%	°C	194
95 W%	°C	213
100 W%	°C	247

[0077] \* SimDist(D2887)는 석유 제품의 비등 범위 분포를 결정하기 위해 설계된 ASTM D2887용 모의 증류 시스템이다.

[0078] 하기 실시예는 표 1의 FCC 나프타 스트림의 방향족 알킬화 및 탈올레핀화 공정을 설명한다. 아래 실시예에서, 작동 조건은 동일하며, 유일한 변수는 촉매의 특성이다. 반응 조건, 촉매 및 결과의 세부사항은 아래 실시예에 나타난다.

[0079] 실시예 2:

[0080] FCC 나프타 스트림의 방향족 알킬화 및 탈올레핀화 - 활성상 금속이 없는 개질된 USY 제올라이트 함유 촉매의 사용

[0081] 활성상 금속이 없는 분말 형태의 개질된 USY 제올라이트 함유 촉매가 사용되었다. 촉매는 알루미나 지지체 상의 약 35 W%의 제올라이트를 함유한다. 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 디젤 수율은 최대 촉매 대 오일 비율에서 4W%만 증가했다.

표 2

[0082]

실험#	유닛	RPHSA-4
온도	℃	90
압력	bar	1
LHSV 증가	h <sup>-1</sup>	3.80-37.77
촉매		금속 없이 개질된 USY
촉매 형태		분말
결과		
나프타/디젤 사이의 컷 포인트	℃	160
공급원료의 디젤 수율	W%	22
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.0066	W%	26
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.013	W%	26
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.026	W%	26
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.039	W%	26
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.053	W%	26
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.066	W%	27

[0083] 실시예 3: FCC 나프타 스트림의 방향족 알킬화 및 탈올레핀화 - 활성상 금속을 갖는 개질된 USY 제올라이트 함유 촉매 사용(압출물 형태)

[0084] 활성상 금속을 갖는 압출물 형태의 개질된 USY 제올라이트 촉매(Ni = 4W%, Mo = 16W%)는 이 실시예에서 사용되었다. 촉매는 알루미나 지지체 상에 약 30 W%의 제올라이트를 함유한다. 표 3에서 볼 수 있듯이, 제품(RPHSA-5)의 디젤 수율은 최대 촉매 대 오일 비에서 7W%만 증가된다.

표 3

실험#	유닛	RPHSA-5
온도, °C	유닛	90
압력, bar		1
LHSV 증가	h <sup>-1</sup>	1.38-10.58
촉매		금속을 갖는 개질된 USY
촉매 형태		압출물
결과		
나프타/디젤 사이의 컷 포인트	°C	160
공급원료의 디젤 수율	W%	22
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0	W%	24
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.022	W%	28
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.043	W%	27
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.087	W%	27
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.131	W%	28
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.175	W%	29

[0085]

[0086]

실시예 4: FCC 나프타 스트림의 방향족 알킬화 및 탈올레핀화 - 활성상 금속을 갖는 개질된 USY 제올라이트 함유 촉매 사용(분말 형태)

[0087]

활성상 금속을 갖는 분말 형태의 개질된 USY 제올라이트 촉매(Ni=4W%, Mo=16W%)는 이 실시예에서 사용되었다. 촉매는 알루미늄 지지체 상에 약 30 W%의 제올라이트를 함유한다. 표 4에서 볼 수 있듯이, 제품(RPHSA-6)의 디젤 수율은 최대 촉매 대 오일 비에서 14 W%만 증가했다.

표 4

실험#	유닛	RPHSA-6
온도, °C		90
압력, bar		1
LHSV 증가	h <sup>-1</sup>	1.08-10.58
촉매		금속을 갖는 개질된 USY
촉매 형태		분말
결과		
나프타/디젤 사이의 컷 포인트	°C	160
공급원료의 디젤 수율	W%	22
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.022	W%	36
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.043	W%	35
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.088	W%	35
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.131	W%	35

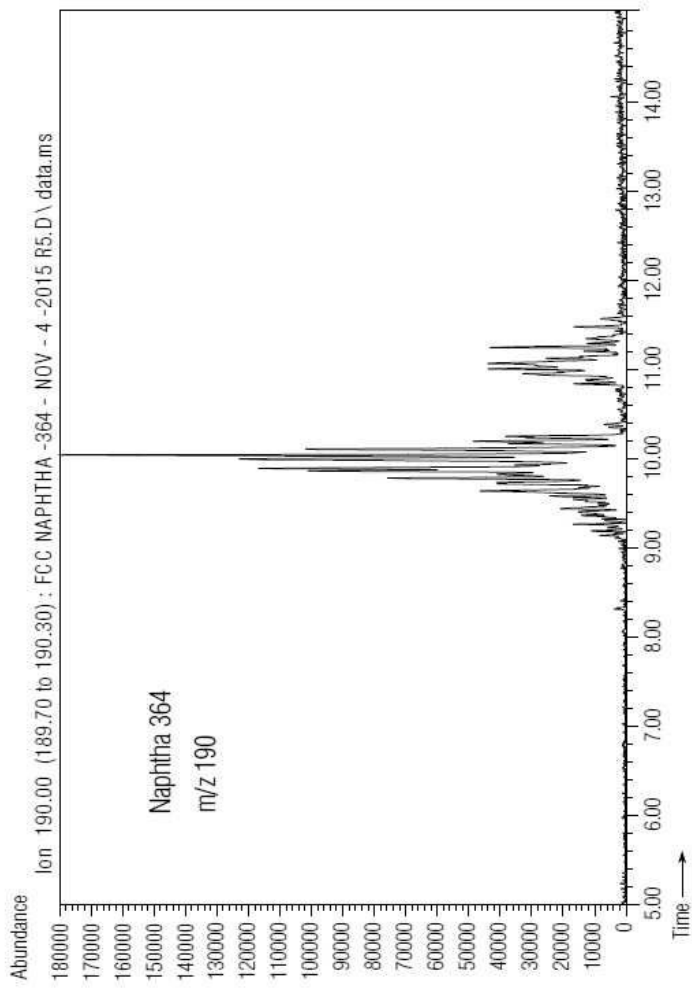
[0088]

제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.175	W%	35
제품의 디젤 수율 Cat/Oil=0.219	W%	36

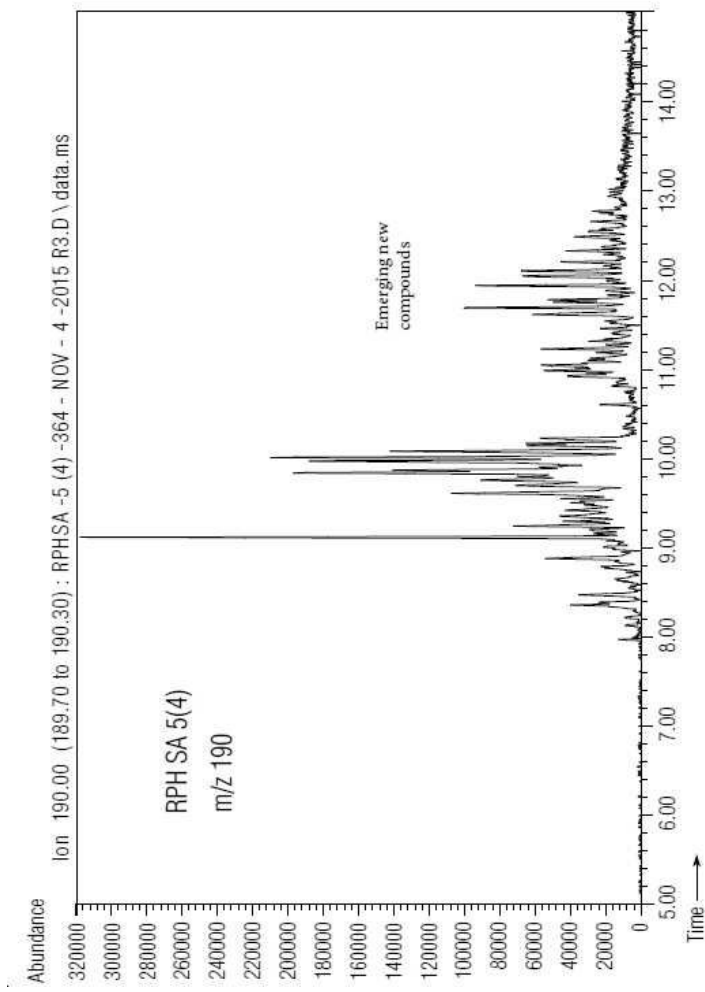
- [0089] 결과
- [0090] 공급원료(실시예 1) 및 실시예 4의 반응 생성물은 GC-MS에 의해 분석되어, 방향족 형성을 입증하였다. 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 새로이 형성된 화합물은 GC-MS에서 관찰되었다.
- [0091] 도 1은 초기 FCC 나프타 피드 및 생성물 RPHSA-5 사이의 m/z 190 이온의 가스 크로마토그래피-질량 분석기(GC-MS) 비교를 도시한다. 도 2는 초기 FCC 나프타 피드 및 생성물 RPHSA-6 사이의 m/z 190 이온의 가스 크로마토그래피-질량 분석기(GC-MS) 비교를 도시한다. m/z 190 이온은 기준점으로 선택되었다. m/z 190 이온은 본질적으로 모든 C6 톨루엔 화합물(즉, C7 벤젠 화합물)을 표시하는데 사용될 수 있다. 나타난 바와 같이, 각 실험에 대한 피드 및 알킬화된 샘플 사이에 명백한 차이가 있다. (포커스 영역에 의해 나타난 바와 같이 - "신규 화합물로 표시함"). RPHSA-6 생성물에서 강조된 피크는 형성되는 더 중질의 제품에 해당하는 증가된 체류 시간에서 새로운 제품 종의 출현을 보여준다. GC-MS 분석은 방향족 화합물이 생성되고 촉매 로딩의 함수로서 증가함을 보여준다.
- [0092] 도 3은 RPHSA-6(5) 및 초기 피드(표 1)에 대한 탄소수 당량을 도시한다(이중으로 수행됨). FT-MS 분석은 FCC 나프타 알킬화가 평균적으로 대략 4-8개의 탄소 원자를 추가하여 발생했음을 보여준다.
- [0093] 도 4는 생성물 및 초기 FCC 나프타 피드의 이중 결합 당량을 도시한다(이중으로 수행됨). 혼합물의 평균 탄소수가 증가하더라도, 이중 결합 당량은 유사하게 유지된다는 점은 주목할만 하다.
- [0094] 특정 구현예의 전술한 설명은 다른 사람들이, 당해 분야의 기술 내의 지식(본원에 인용된 참고문헌의 내용을 포함하여)을 적용함으로써, 과도한 실험 없이, 본 개시의 일반적인 개념을 벗어나지 않으면서, 특정 구현예와 같은 다양한 적용에 대해 쉽게 수정 및/또는 적용할 수 있도록 본 발명의 일반적인 특성을 충분히 드러낼 것이다. 그러므로, 이러한 적용 및 수정은 본원에 제시된 교시 및 지침에 기초하여, 개시된 구현예의 등가물의 의미 및 범위 내에 있는 것으로 의도된다. 본 명세서의 용어 또는 어구가 당업자의 지식과 결합하여, 본원에 제시된 교시 및 지침에 비추어 당업자에 의해 해석되도록, 본원의 어구 또는 용어는 설명을 위한 것이며, 제한을 위한 것이 아님이 이해되어야 한다.

도면

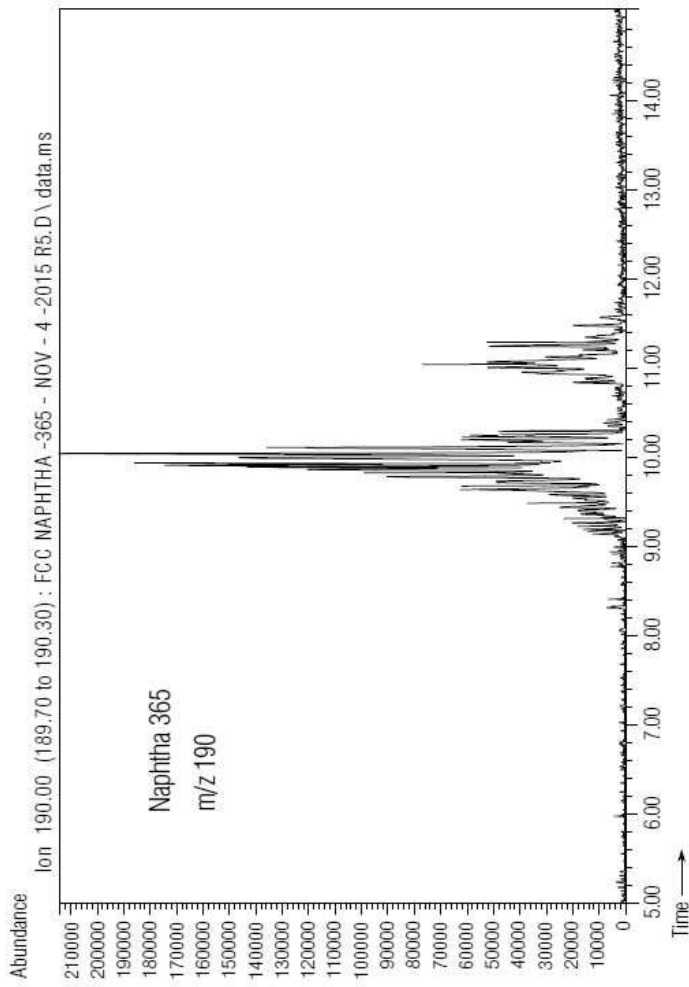
도면1a



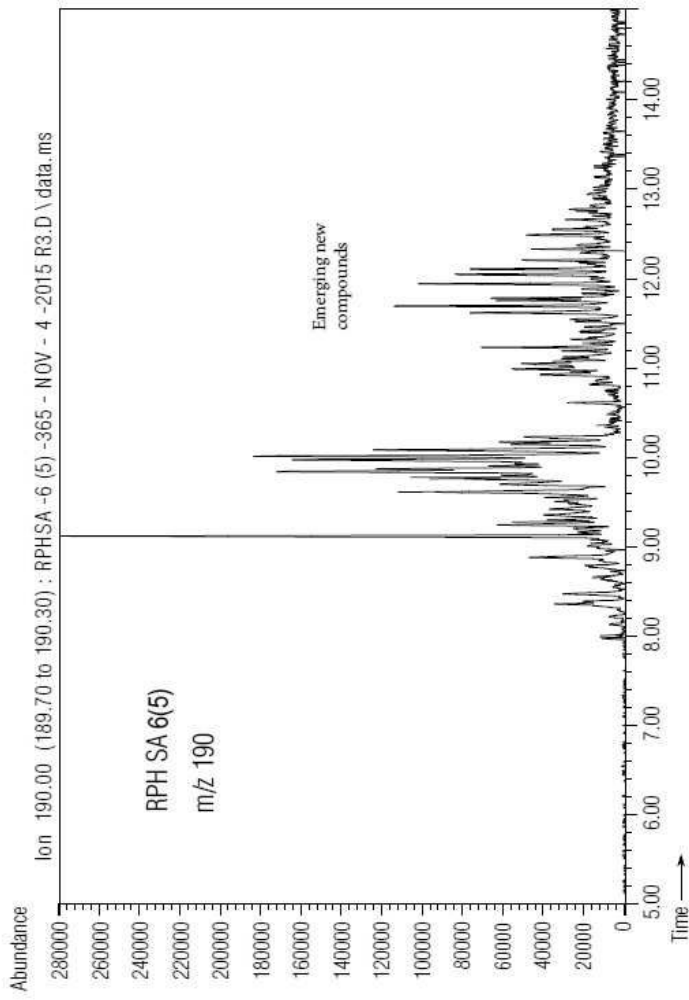
도면1b



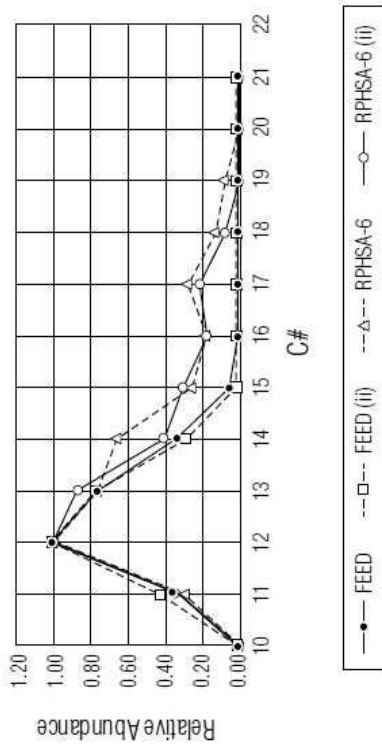
도면2a



도면2b



도면3



도면4

