



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월19일

(11) 등록번호 10-1474891

(24) 등록일자 2014년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 29/08 (2006.01) B01J 29/70 (2006.01)

C07C 6/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7016754

(22) 출원일자(국제) 2008년01월07일

심사청구일자 2012년12월28일

(85) 번역문제출일자 2009년08월11일

(65) 공개번호 10-2009-0100449

(43) 공개일자 2009년09월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/050400

(87) 국제공개번호 WO 2008/088962

국제공개일자 2008년07월24일

(30) 우선권주장

11/622,896 2007년01월12일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

US05013699 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

유오피 엘엘씨

미국 60017 일리노이주 데스 플레이니스 이스트
앨콘윈 로드 25

(72) 발명자

잔 등-양

미국 60017-5017 일리노이주 데스 플레이니스
피.오. 박스 5017 이스트 앨콘윈 로드 25 유오피
엘엘씨

슈미트 로버트 제이

미국 60017-5017 일리노이주 데스 플레이니스
피.오. 박스 5017 이스트 앨콘윈 로드 25 유오피
엘엘씨

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김지우

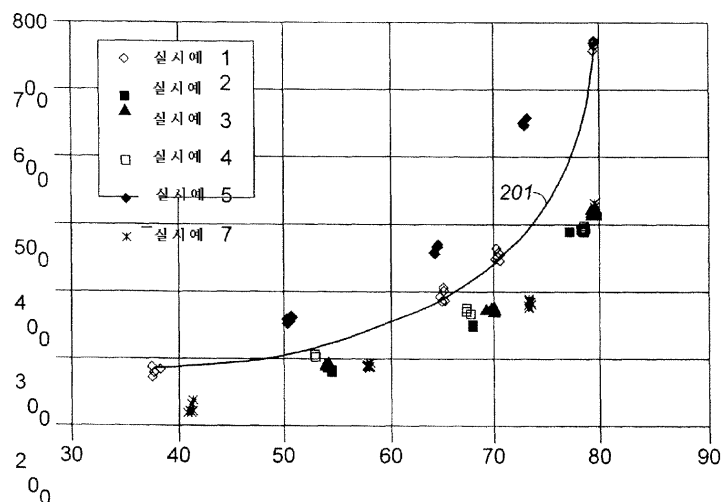
(54) 발명의 명칭 Y-85 및 개질된 LZ-210 제올라이트

(57) 요약

본 발명에서는 폴리알킬방향족을 모노알킬방향족, 특히 쿠멘 및 에틸 벤젠으로 전환시키기 위한, Y-85 또는 개질된 LZ-210 제올라이트를 포함하는 촉매가 개시된다. 쿠멘 및 에틸벤젠 제조를 위해서, 휘발물 불포함 기준으로 제올라이트 80% 및 알루미나 결합제 20 중량%로 구성된 개시된 촉매는 하기 물리적 특성 중 1 이상을 보유한다:

- (1) Y-85 또는 개질된 LZ-210 제올라이트의 절대 강도가 X 선 회절(XRD)로 측정해서 바람직하게는 50 이상임; 및
- (2) Y-85 또는 개질된 LZ-210 제올라이트의 골격 알루미늄이 바람직하게는 Y-85 또는 개질된 LZ-210 제올라이트의 알루미늄의 60% 이상임.

대표도



(72) 발명자

콜잭 매티아스 피

미국 60017-5017 일리노이주 테스 플레이니스 피.
오. 박스 5017 이스트 앨콘퀸 로드 25 유오피 엘엘
씨

레이놀즈 토마스 엠

미국 60017-5017 일리노이주 테스 플레이니스 피.
오. 박스 5017 이스트 앨콘퀸 로드 25 유오피 엘엘
씨

가렛 크리스토퍼 제이

미국 60017-5017 일리노이주 테스 플레이니스 피.
오. 박스 5017 이스트 앨콘퀸 로드 25 유오피 엘엘
씨

우들 가이 비

미국 60017-5017 일리노이주 테스 플레이니스 피.
오. 박스 5017 이스트 앨콘퀸 로드 25 유오피 엘엘
씨

마우루카스 엘레나 제트

미국 60439 일리노이주 레몬트 #302 세인트 앤드류
스 코트 12799

(30) 우선권주장

11/622,925 2007년01월12일 미국(US)

11/622,941 2007년01월12일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

개질된 LZ-210 제올라이트를 포함하는 촉매로서,

상기 촉매는 제올라이트를 휘발물 불포함 기준으로 60~90 중량% 포함하고 나머지는 결합제인 알루미늄을 포함하고, X 선 회절(XRD)로 측정된 절대 강도가 50 이상이며, 상기 제올라이트는 또한 상기 제올라이트의 벌크 알루미늄 함량의 60% 이상인 골격 알루미늄 함량을 갖는 것인 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 정수 백분율로서 표현되는 골격 알루미늄 함량과 절대 강도의 곱이 4200을 초과하는 것인 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제올라이트는 무수 기준에서 제올라이트 중량을 기준으로 하여 Na_2O 함량이 3 중량% 미만인 것인 촉매.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제올라이트는 벌크 Si/Al_2 몰비가 6.5~27 범위인 것인 촉매.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제올라이트는 절대 강도가 60 이상인 것인 촉매.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제올라이트는 골격 알루미늄이 70% 이상인 것인 촉매.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 900℃에서의 강열 감량(LOI)이 2~4 중량% 범위인 것인 촉매.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 개질된 제올라이트는 단위 셀 크기가 24.58Å 이하인 것인 촉매.

청구항 9

(a) 이온 수용액으로 제1 제올라이트를 처리하여 제1 단위 셀 크기를 갖는 제2 제올라이트를 산출하는 단계;
 (b) 상기 제2 제올라이트를 550~850℃ 범위의 온도에서 열수 처리하여 제1 벌크 Si/Al_2 몰비를 갖고 제1 단위 셀 크기보다 작은 제2 단위 셀 크기를 갖는 제3 제올라이트를 생성하는 단계; 및
 (c) 상기 제3 제올라이트의 적어도 일부의 나트륨 양이온을 암모늄 이온으로 교환시키고 제1 벌크 Si/Al_2 몰비보다 큰 6.5~27 범위의 제2 벌크 Si/Al_2 몰비를 갖는 개질된 LZ-210 제올라이트를 생성하는 데 충분한 시간 동안 상기 제3 제올라이트를 pH가 4 미만인 충분한량의 암모늄 이온의 수용액과 접촉시키는 단계로서, 개질된 LZ-210 제올라이트는 또한 개질된 LZ-210 제올라이트 중 총 알루미늄의 60%에 달하는 골격 알루미늄 함량을 가지며, X 선 회절에 의해 측정된 절대 강도가 50 이상인 것인 단계를 포함하는 개질된 LZ-210 제올라이트 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 단계 (a)의 이온성 수용액은 플루오로실리케이트 염을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 단계 (a)는 상기 제1 제올라이트 중 나트륨을 암모늄 이온 교환 처리하여 이의 나트륨 함량을 무수 기준에서 제1 제올라이트의 중량을 기준으로 하여 Na_2O 3 중량% 미만으로 감소시키는 것을 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 단계 (c)의 수용액은 질산염 이온 및 황산염 이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 이온을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 단계 (c)에서의 접촉은 제3 제올라이트를 pH가 4 미만인 암모늄 이온의 제1 수용액과 접촉시켜 제1 혼합물을 형성하고, 상기 제1 혼합물을 여과하여 필터 케이크를 회수하며, 상기 필터 케이크를 pH가 4 미만인 암모늄 이온의 제2 용액과 접촉시키는 것을 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b)에서의 열수 처리는 스팀 처리를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 15

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 후에 개질된 LZ-210 제올라이트를 25~500℃ 범위의 온도에서 물농도가 30 중량ppm 미만인 탈수제와 접촉시키는 것인 제조 방법.

청구항 16

방향족 및 방향족 기재를 제1항 또는 제2항의 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 방향족의 트랜스알킬화 방법.

청구항 17

방향족 및 방향족 기재를 제9항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 방향족의 트랜스알킬화 방법.

명 세 서**기술분야**

[0001] 폴리알킬방향족, 예를 들어 PIPB 및 PEB의 쿠멘 및 에틸 벤젠으로의 트랜스알킬화에서 촉매로서 사용될 수 있는 Y-85 및 개질된 LZ-210 제올라이트가 이의 제조 방법과 함께 개시된다.

배경기술

[0002] 하기 설명은 쿠멘을 산출할 수 있는 벤젠과의 폴리이소프로필벤젠(PIPB)의 트랜스알킬화에서 본원에 개시되는 촉매를 사용하는 것을 특정 참조하게 되나, 이는 설명을 명백히 하고 단순화하려는 목적으로만 행해지는 것으로 간주되어야 한다. 본 명세서에서는 강조를 위해 본 출원의 보다 넓은 범주를 자주 언급할 것이다.

[0003] 쿠멘은 주요 상업 제품이며, 이의 주요 용도 중 하나는 이의 공기 산화 후, 중간 과산화물의 산 촉매된 분해를 통한 페놀 및 아세톤의 공급원이다.

[0004] 페놀 및 아세톤 둘 모두는 상업 화학물로서 중요하기 때문에, 쿠멘의 제조에 큰 비중을 두어 왔으며, 상기 문헌은 이의 제조 공정을 주로 기술한다. 쿠멘 제조의 가장 일반적이고 아마도 가장 직접적인 방법은 특히 산 촉매를 이용하는 프로필렌에 의한 벤젠의 알킬화이다.

[0005] 쿠멘의 또다른 일반적인 제조 방법은 특히 산 촉매를 이용하는 PIPB, 특히 디-이소프로필벤젠 (DIPB) 및 트리-이소프로필벤젠 (TIPB)에 의한 벤젠의 트랜스알킬화이다. 임의의 상업적으로 적합한 트랜스알킬화 공정은 폴리알킬화 방향족의 높은 전환율 및 모노알킬화 생성물의 높은 선택성의 요건을 만족시켜야 한다.

- [0006] 쿠멘을 산출하는 PIPB에 의한 벤젠의 반응의 주된 방향은 프로필기의 마르코니코프(Markownikoff) 첨가에 상응한다. 그러나, 적지만 매우 유의적인 양의 반응이 반마르코니코프 첨가를 통해 일어나 n-프로필벤젠(NPB)을 생성한다. NPB 형성은 페놀 및 아세톤으로의 쿠멘의 산화를 방해한다는 것에 의미가 있으며, 따라서 산화에 사용되는 쿠멘은 NPB 함량과 관련하여 매우 순수해야 한다.
- [0007] 쿠멘 및 NPB는 통상의 수단(예를 들어, 증류)에 의해 분리하기 어렵기 때문에, PIPB에 의해 벤젠을 트랜스알킬화시켜 쿠멘을 생성하는 것은 NPB 생산량을 최소로 하여 실시해야 한다. 고려해야 하는 한 중요 인자는 트랜스알킬화를 위해 산 촉매를 사용하면 온도 증가와 함께 NPB 형성을 증가시킨다는 것이다. 따라서, NPB 형성을 최소로 하기 위해서, 상기 트랜스알킬화는 가능한 낮은 온도에서 실시해야 한다.
- [0008] DIPB 및 TIPB는 PIPB에 의한 벤젠의 트랜스알킬화를 위한 일반적인 공급물질 뿐만 아니라, 쿠멘 형성 시 프로필렌에 의한 벤젠의 알킬화의 일반적인 부산물이기 때문에, 트랜스알킬화는 통상 알킬화와 함께 실시하여 가치가 적은 부산물의 생성을 최소화하고 추가적인 쿠멘을 생성한다. 이러한 조합 공정에서, 알킬화 및 트랜스알킬화 둘 모두로 생성된 쿠멘은 전형적으로 단일 생성물 스트림으로 회수된다. NPB는 또한 알킬화에서 형성되고 온도가 상승함에 따라 알킬화에서의 NPB 형성의 양은 증가하기 때문에, 알킬화 및 트랜스알킬화 둘 모두에서의 NPB 생성은 쿠멘 생성물 스트림에 NPB가 상대적으로 없도록 서로 관련하여 관리해야 한다.
- [0009] 허용불가한 NPB 형성을 피하기에 충분히 낮은 온도에서 허용가능한 반응 속도로 트랜스알킬화에 영향을 주기에 충분한 활성을 갖는, 예를 들어 쿠멘 또는 에틸 벤젠의 생성을 위한 최적의 트랜스알킬화 촉매가 필요하다. Y 제올라이트는 다른 많은 제올라이트에 비해 현저히 높은 활성을 나타내기 때문에, 이들은 방향족 트랜스알킬화에서의 촉매로서 면밀히 조사되어 왔다. 그러나, Y 제올라이트는 NPB 형성을 최소화하기에 바람직한 낮은 온도에서 허용불가한 낮은 속도의 트랜스알킬화를 초래한다는 문제점이 있다.
- [0010] 따라서, Y 제올라이트를 기반으로 하는 상업 공정이 현실화되기 위해서는, 촉매 활성을 증가시키는, 즉, 소정의 저온에서 쿠멘 또는 에틸 벤젠의 생성 속도를 증가시키는 것이 필요하다.

발명의 상세한 설명

- [0011] 발명의 개요
- [0012] 전술한 요건을 만족시키는 데 있어서, 개질된 Y 제올라이트를 포함하고 금속 수소화 성분이 0.2 중량% 미만인 촉매가 개시된다.
- [0013] 한 개질된 Y 제올라이트는 우선 나트륨 Y 제올라이트를 암모늄 이온 교환시켜 나트륨 양이온을 함유하는 나트륨 저함유 Y 제올라이트를 생성함으로써 제조하며, 여기서 나트륨 함량은 무수 기준으로 상기 나트륨 저함유 Y 제올라이트의 중량을 기준으로 하여 NaO_2 이 3 중량% 미만이며, 상기 Y 제올라이트는 제1 단위 셀 크기를 가진다. 다음으로, 상기 나트륨 저함유 Y 제올라이트는 550°C (1022°F)~ 850°C (1562°F) 범위의 온도에서 열수 스팀 처리하여 나트륨 양이온을 함유하고 제1 벌크 Si/ Al_2 물비를 보유하고 제1 단위 셀 크기보다 작은 제2 단위 셀 크기를 갖는 스팀 처리된 Y 제올라이트를 생성한다. 최종적으로, 상기 스팀 처리된 Y 제올라이트를, 상기 스팀 처리된 Y 제올라이트 중 나트륨 양이온의 적어도 일부가 암모늄 이온으로 교환되고 제1 벌크 Si/ Al_2 물비보다 큰, 바람직하게는 6.5~27 범위에 있는 제2 벌크 Si/ Al_2 물비를 갖는 개질된 Y 제올라이트를 생성하기에 충분한 시간 동안 pH가 4 미만, 바람직하게는 2~4인 암모늄 이온 수용액의 충분한량과 접촉시킨다. 상기 개질된 Y 제올라이트의 단위 셀 크기는 24.34~24.58Å 범위에 있다.
- [0014] 또다른 개질된 Y 제올라이트는 출발 물질, 예컨대 Y-74 또는 Y-54 제올라이트를 수성 플루오로실리케이트 용액으로 처리하여 제1 단위 셀 크기를 갖는 LZ-210 제올라이트를 생성함으로써 제조한다. 이후, 상기 플루오로실리케이트 처리된 샘플은 550°C (1022°F)~ 850°C (1562°F) 범위의 온도에서 스팀 처리하여 나트륨 양이온을 함유하고 제1 벌크 Si/ Al_2 물비를 가지며 제1 단위 셀 크기보다 작은 제2 단위 셀 크기를 갖는 스팀 처리된 LZ-210 제올라이트를 생성한다. 최종적으로, 상기 스팀 처리된 LZ-210 제올라이트를, 상기 스팀 처리된 LZ-210 제올라이트 중 나트륨 양이온의 적어도 일부가 암모늄 이온으로 교환되고 제1 벌크 Si/ Al_2 물비보다 크고 6.5~20 범위에 있는 제2 벌크 Si/ Al_2 물비를 갖는 개질된 LZ-210 제올라이트를 생성하기에 충분한 시간 동안 pH가 4 미만인 암모늄 이온 수용액의 충분한량과 접촉시킨다. 상기 개질된 Y 제올라이트의 단위 셀 크기는 24.34~24.58Å 범위에 있다. 이어서, 산 추출을 실시하여 여분의 골격 알루미늄을 제거할 수 있다. Y 제올라이트를 플루오로실리케이트 염으로 처리하기 전 또는 후 또는 둘 모두에, 상기 촉매를 암모늄 이온 교환(들)으로 처리하여 촉매의 나트

를 함량을 Na_2O 1 중량% 이하로 감소시키는 동시에 제1 벌크 Si/Al_2 물비를 유지시킬 수 있다. 또다른 실시양태에서, 플루오로실리케이트 처리된 Y 제올라이트 (또는 LZ-210)는 스팀 처리 단계를 거치지 않고 암모늄 교환되어 Na_2O 함량을 더욱 낮춤으로써 상기 개시에 적합한 물질을 생성할 수 있다.

[0015] 상기 개시된 제조 기법은 Si/Al_2 비율 변화 및 단위 셀 크기 변화로 나타나는 바와 같이 여분의 골격 알루미늄 (및 루이스산 부분)의 수와 특성에 영향을 미쳐 확산 특성을 향상시키고 촉매 활성을 증가시키며 NPB 형성을 낮춘다.

[0016] 한 개시된 촉매는 제올라이트 및 결합제를 포함하고 (1) X 선 회절(XRD)로 측정된 개질된 Y 제올라이트의 절대 강도 50 이상; 및 (2) 개질된 Y 제올라이트 중 골격 알루미늄 바람직하게는 60% 이상으로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 특성을 가진다.

[0017] 한 실시양태에서, 쿠멘 생성을 위한 최종 촉매는 XRD에 의해 측정된 개질된 Y 제올라이트의 절대 강도와 상기 개질된 Y 제올라이트의 알루미늄 중 %골격 알루미늄의 곱이 4200 초과이다.

[0018] 또다른 실시양태에서, 에틸 벤젠 생성을 위한 촉매는 XRD에 의해 측정된 개질된 Y 제올라이트의 절대 강도와 상기 개질된 Y 제올라이트의 알루미늄 중 %골격 알루미늄의 곱이 4500 초과이다.

[0019] 본 원에서 개시되는 방법의 또다른 실시양태는 상세한 설명에서 기술된다.

[0020] 도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 대조에 1 및 5에 대해 상기 개시의 실시예 2~4 및 7에 따라 제조된 촉매에 대한 DIPB 전환율(y 축, %) 대 온도(x 축, $^{\circ}\text{C}$)를 그래프로 예시한다.

[0022] 도 2는 대조에 1 및 5에 대해 본 개시의 실시예 2~4 및 7의 촉매에 대한 상기 생성물 중 쿠멘에 대한 NPB의 비율(y 축, 중량ppm) 대 DIPB 전환율(x 축, %)을 그래프로 예시한다.

[0023] 도 3은 대조에 1에 대한 재생 전(실시예 7) 및 재생 후(실시예 9)의 실시예 3의 촉매에 대한 DIPB 전환율(y 축, %) 대 온도(x 축, $^{\circ}\text{C}$)를 그래프로 예시한다.

[0024] 도 4는 대조에 1에 대한 재생 전(실시예 7) 및 재생 후(실시예 9)의 실시예 3의 촉매에 대한 상기 생성물 중 쿠멘에 대한 NPB의 비율(y 축, 중량ppm) 대 DIPB 전환율(x 축, %)을 그래프로 예시하였다.

[0025] 도 5는 대조에 1에 대해 프로필 이외에 알킬기와 상기 개시된 촉매가 잘 작용하도록 하는 상기 개시의 실시예 2의 촉매에 대한 DEB 전환율(y 축, %) 대 온도(x 축, $^{\circ}\text{C}$)를 그래프로 예시하였다.

[0026] 도 6는 대조에 11에 대해 본 개시의 실시예 14~16에 따라 제조된 촉매에 대한 DIPB 전환율(y 축, %) 대 온도(x 축, $^{\circ}\text{C}$)를 도표로 예시한다.

[0027] 도 7은 대조에 11에 대해 본 개시의 실시예 14~16의 촉매에 대한 상기 생성물 중 쿠멘에 대한 NPB 비율(y 축, 중량ppm) 대 DIPB 전환율(x 축, %)을 그래프로 예시한다.

[0028] 도 8은 대조에 11에 대해 재생 전 및 재생 후(실시예 9) 실시예 14의 촉매에 대한 DIPB 전환율(y 축, %) 대 온도(x 축, $^{\circ}\text{C}$)를 그래프로 예시한다.

[0029] 도 9는 대조에 11에 대해 재생 전 및 재생 후(실시예 19) 실시예 14의 촉매에 대한 생성물 중 쿠멘에 대한 NPB의 비율(y 축, ppm중량) 대 DIPB 전환율(x 축, %)을 도표로 예시한다.

[0030] 발명의 상세한 설명

[0031] 결정질 제올라이트 분자체를 포함하는 개선된 촉매가 개시된다. 본 원에서 개시된 촉매에서 사용하기 위한 분자체로는 Y 제올라이트, 예컨대 Y-85 및 개질된 LZ-210 제올라이트가 있다.

[0032] Y-85 제올라이트

[0033] 상기 개시의 Y 제올라이트와 관련하여, 본 원에서 그 전체로 참조 인용되는 US 3,130,007호에는 Y형 제올라이트가 기술되어 있다. 본 발명에서 개시된 촉매를 제조하는 데 사용하기에 적합한 개질된 Y 제올라이트는 Y 제올라이트로부터, Y 제올라이트 골격 구조 및 조성을 상당히 개질시키고, 일반적으로 벌크 Si/Al_2 물비를 전형적으로 6.5 이상의 수치로 증가시키며, 및/또는 단위 셀 크기를 감소시키는 처리에 의해 유도하는 것이 일반적이다. 그러나, Y 제올라이트 출발 물질을 본 원에서 개시된 방법에 유용한 개질된 Y 제올라이트로 전환시키는 데

있어서, 상기 생성된 개질된 Y 제올라이트는 '007호 특허에서 기술된 바와 같은 Y 제올라이트에 대한 X 선 분말 회절 패턴과 정확히 같지 않을 수 있다는 것이 이해되게 된다. 개질된 Y 제올라이트는 '007호 특허와 유사한 X 선 분말 회절 패턴을 가질 수 있으나, 당업자라면 이해하게 되는 바와 같이 양이온 교환, 소성 등으로 인해 d 간격이 다소 이동하며, 이는 Y 제올라이트를 촉매 활성적이고 안정한 형태로 전환시키는 데 일반적으로 필요하다.

[0034] 본 원에 개시된 개질된 Y 제올라이트는 단위 셀 크기가 24.34~24.58Å, 바람직하게는 24.36~24.55Å이다. 개질된 Y 제올라이트는 벌크 Si/Al₂ 몰비가 6.5~23이다.

[0035] 상기 개시된 촉매에서 개질된 Y 제올라이트 성분을 제조하는 데 있어서, 상기 출발 물질은 '007호 특허에서 기술된 바와 같은 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨) 형태의 Y 제올라이트일 수 있다. 알칼리 금속 형태의 Y 제올라이트는 암모늄 이온 또는 암모늄 이온 전구체, 예컨대 4차 암모늄 또는 기타 질소 함유 유기 양이온으로 이온 교환되어, 상기 알칼리 금속 함량을 건량 기준으로 알칼리 금속 산화물(예를 들어, Na₂O)로 나타내어 4 중량% 미만, 바람직하게는 3 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 2.5 중량% 미만으로 감소시킨다. 본 원에서 사용되는 바와 같이, 무수 또는 건량 기준의 제올라이트의 중량은 상기 제올라이트를 900℃(1652°F)의 온도에서 대략 2 시간 동안 유지시킨 후의 중량을 의미한다.

[0036] 임의로, 상기 출발 제올라이트는 또한 RE₂O₃로서 희토류 함량이 제올라이트(무수 기준)의 0.1~12.5 중량%, 바람직하게는 8.5~12 중량%를 구성할 정도로 희토류 양이온을 함유하거나 개질 절차의 일부 단계에서 이온 교환되어 양이온을 함유할 수 있다. 당업자라면, 희토류 양이온을 도입하기 위한 제올라이트의 이온 교환능은 개시된 처리 공정 과정 중에 감소한다는 것을 이해하게 된다. 따라서, 희토류 양이온 교환이, 예를 들어 제조 공정의 최종 단계로서 발생하는 경우, 희토류 양이온의 바람직한 양만을 도입하는 것이 불가능할 수 있다. 출발 Y 제올라이트의 골격 Si/Al₂ 비율은 3~6의 범위에 있을 수 있지만, 4.8 초과인 것이 유리하다.

[0037] 이러한 제1 암모늄 이온 교환을 실시하는 방식은 중요 인자가 아니며, 당업자에게 공지된 방식으로 수행할 수 있다. 예를 들어, 이러한 통상의 암모늄 이온 교환은 4 이상의 수치의 pH에서 실시한다. 각 단계에서 제올라이트에 대한 암모늄 염의 초기 중량비가 1이 되도록 하는 비율로 15 중량% 질산암모늄 수용액에 의한 3 단계 절차를 이용하는 것이 이롭다. 제올라이트 및 교환 매질 간의 접촉 시간은 각 단계에서 1 시간이고, 온도는 85℃(185°F)이다. 상기 제올라이트는 단계 사이에서 제올라이트 0.45 kg(1 lb)당 물 7.5 ℓ(2 gal)로 세척한다. 상기 교환된 제올라이트는 이후 100℃(212°F)로 건조시켜 1000℃에서의 강열 감량(LOI)이 20 중량%에 이른다. 희토류 양이온을 사용하는 경우, 제올라이트의 이미 암모늄 교환된 형태를 희토류 염의 수용액과 공지된 방법으로 접촉시키는 것이 바람직하다. 혼합된 희토류 염화물 염을 85~95℃의 온도 범위에서 암모늄 교환된 Y 제올라이트(제올라이트 1 g당 RECl₃ 0.386 g)의 수성 슬러리에 첨가하여 희토류 함량이 일반적으로 RE₂O₃로서의 희토류가 8.5~12 중량% 범위인 제올라이트 생성물을 산출할 수 있다.

[0038] 암모늄 이온 교환이 완료된 후, 암모늄 교환된, 임의로 희토류 교환된 Y 제올라이트의 스팀 처리는 단위 셀 크기를 24.60Å 미만, 바람직하게는 24.34~24.58Å 범위로 감소시키기에 충분한 시간 동안 550~850℃(1022~1562°F) 또는 600~725℃(1112~1337°F)의 온도에서 2 psia 이상의 스팀, 바람직하게는 100% 스팀을 함유하는 스팀 환경과 접촉시킴으로써 실시한다. 600~725℃(1112~1337°F) 범위의 온도에서 1 시간 동안 100% 농도의 스팀을 사용할 수 있다. 이러한 스팀 처리 단계는 플루오로실리케이트 처리된 물질에 의해 예시된 바와 같이 Si/Al₂ 비율이 6.5 이상인 출발 Y 제올라이트에 대해서는 필요하지 않다는 것을 주지해야 하는데, 더 높은 Si/Al₂ 비율은 추후 산 추출 처리 및 촉매 제조 및 탄화수소 전환 공정을 거치기에 충분한 안정성을 부여하기 때문이다.

[0039] 낮은 pH, 암모늄 이온 교환은 본 원에서 개시된 방법에서 사용되는 촉매로 구성되는 개질된 Y 제올라이트를 제조하는 중요한 측면이다. 이러한 교환은 교환 매질의 pH가 적어도 이온 교환 절차의 일부 동안 4 이하, 바람직하게는 3 이하로 감소되는 것을 제외하고 초기 암모늄 교환의 경우에서와 동일한 방법으로 실시할 수 있다. pH의 감소는 적절한 무기산 또는 유기산을 암모늄 이온 용액에 첨가함으로써 용이하게 실시한다. 질산이 이러한 목적에 특히 적합하다. 불용성 암모늄 염을 형성하는 산을 피하는 것이 바람직하다. 낮은 pH 암모늄 이온 교환을 실시하는 데 있어서, 상기 교환 매질의 pH, 제올라이트에 대한 교환 매질의 양, 및 상기 교환 매질과 상기 제올라이트의 접촉 시간 모두는 중요한 인자이다. 교환 매질의 pH가 4 이하인 한, 나트륨 양이온이 상기 제올라이트 중 수소 양이온으로 교환되고, 또한 적어도 일부 알루미늄, 주로 비골격 알루미늄 및 일부 골격 알루미늄

이 추출된다는 것이 확인된다. 그러나, 상기 방법의 효과는 pH를 단지 4 이하로 낮추는 데 필요한 것 이상의 산을 이용하여 이온 교환 매질을 산성화시킴으로써 개선된다. 후술되는 데이타로부터 명백하게 되는 바와 같이, 교환 매질이 산성일수록, 제올라이트로부터 골격 알루미늄뿐만 아니라 비골격 알루미늄을 추출하는 경향은 커지게 된다. 상기 추출 절차는 벌크 Si/Al₂ 비율이 6.5~35인 제올라이트 생성물을 생성하기에 충분한 정도로 실시한다. 다른 실시양태에서, 벌크 Si/Al₂ 비율은 6.5~23, 더욱 바람직하게는 6.5~20이다.

[0040] 본 원에서 개시되는 방법의 촉매에 사용되는 전체 실리카 대 알루미늄 Y 개질된 Y 제올라이트를 갖는 전형적인 Y 제올라이트는 Y-85로 표시되는 Y 제올라이트를 함유한다. 본 원에서 참조 인용되는 US 5,013,699호 및 5,207,892호는 Y-85 제올라이트 및 이의 제조를 기술하며, 따라서 이를 자세히 본 원에서 기술할 필요는 없다.

[0041] 하기 도 1~5 및 실시예에서 예시되는 바와 같이, 상기 개시된 촉매는 증가된 촉매 활성 및 쿠멘 제조의 경우에 낮은 NPB 형성을 제공한다. 폴리-에틸벤젠으로부터 에틸벤젠을 생성하는 경우(도 5), 에틸기의 내부 이성질체화가 거의 염려되지 않고 에틸기가 프로필보다 적더라도, 개시된 촉매의 확산 특성은 중요한 것으로 나타난다.

[0042] 상기 개시된 촉매가 금속 수소화 촉매 성분을 함유할 수 있지만, 이러한 성분은 필요조건이 아니다. 촉매의 양을 기준으로, 이러한 금속 수소화 촉매 성분은 금속 성분의 개별 일산화물로서 계산하여 0.2 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만으로 존재할 수 있거나, 상기 촉매는 임의의 금속 수소화 촉매 성분이 결여될 수 있다. 존재하는 경우, 상기 금속 수소화 촉매 성분은 산화물, 황화물, 할로겐화물 등과 같은 화합물로서, 또는 원소 금속 상태로 최종 촉매 조성물 내에 존재할 수 있다. 본 원에서 사용된 바와 같이, 용어 '금속 수소화 촉매 성분'은 상기 금속의 이러한 다양한 화합물 형태를 포함한다. 상기 촉매 활성 금속은 제올라이트 결정의 외부 표면 상의 제올라이트 구성 성분 중 내부 흡착 영역, 즉, 공극 시스템 내에 함유되거나, 결합제, 희석제 또는 기타 구성 성분이 사용되었다면, 이들 성분에 부착되거나 또는 담지될 수 있다. 상기 금속을 임의의 방법에 의해 전체 조성물에 부여하여 고분산 상태를 얻게 될 수 있다. 적합한 방법 중에는 주입, 흡착, 양이온 교환 및 집중 혼합이 있다. 상기 금속은 구리, 은, 금, 티탄, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 망간, 아연, 바나듐 또는 IUPAC 8~10족 중의 임의의 원소, 특히, 백금, 팔라듐, 로듐, 코발트 및 니켈일 수 있다. 금속들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0043] 최종 촉매 조성물은 일반적인 결합제 구성 성분을 10~95 중량%, 바람직하게는 15~50 중량%의 양으로 함유할 수 있다. 상기 결합제는 일반적으로 무기 산화물 또는 이의 혼합물일 수 있다. 비결정질 및 결정질 둘 모두를 적용할 수 있다. 적합한 결합제의 예로는 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 점토, 지르코니아, 실리카-지르코니아 및 실리카-보리아가 있다. 알루미늄이 바람직한 결합제 물질이다.

[0044] 쿠멘 제조에 있어서, 휘발물 불포함 기준으로 제올라이트 80 중량% 및 알루미늄 결합제 20 중량%로 제조된 최종 촉매는 하기 특성 중 바람직하게는 하나, 더욱 바람직하게는 둘 모두를 보유한다: (1) X 선 회절(XRD)에 의해 측정된 개질된 Y 제올라이트의 절대 강도는 바람직하게는 50 이상, 더욱 바람직하게는 60 이상임; 및 (2) 개질된 Y 제올라이트의 골격 알루미늄은 개질된 Y 제올라이트의 알루미늄의 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 70% 이상임. 한 실시양태에서, 쿠멘 제조를 위한 최종 촉매는 XRD로 측정된 개질된 Y 제올라이트의 절대 강도와 상기 개질된 Y 제올라이트의 알루미늄 중 %골격 알루미늄의 값이 4200 초과이다. 에틸벤젠 생성에 있어서, 최종 촉매는 하기 특징 중 바람직하게는 하나, 더욱 바람직하게는 둘 모두를 보유한다: (1) X 선 회절(XRD)에 의해 측정된 개질된 Y 제올라이트의 절대 강도는 바람직하게는 65 이상, 더욱 바람직하게는 75 이상임; 및 (2) 개질된 Y 제올라이트의 골격 알루미늄은 개질된 Y 제올라이트의 알루미늄의 바람직하게는 50% 이상, 더욱 바람직하게는 60% 이상임. 한 실시양태에서, 쿠멘 생성물을 위한 최종 촉매는 XRD로 측정된 개질된 Y 제올라이트의 절대 강도와 개질된 Y 제올라이트의 알루미늄 중 %골격 알루미늄의 값이 4500 초과이다.

[0045] 한 실시양태에서, 본 원에서 개시된 방법은 실질적으로 건조한 촉매를 사용한다. 저 pH 암모늄 이온 교환 후에는 존재하는 실질적으로 모든 물을 제거하는 소성 단계가 필수적이지 않다. 본 원에서 기술된 방법에서의 촉매 성능은 물을 제거함으로써 향상된다는 것이 확인되었다. 높은 활성 및 낮은 NPB 형성을 유지하기 위해서, 제올라이트의 수함량이 트랜스알킬 공정에서 사용되기 전에 상대적으로 낮아야 한다는 것이 확인되었다.

[0046] 과량의 물은 활성 부위의 수를 감소시키고 그 부위로의 확산을 제한할 수 있어 트랜스알킬화를 효과적으로 촉진하지 못한다. 이러한 문제를 해결하기 위해서, 촉매 입자를 탈수시켜 소정량의 물을 함유시키는 것은 트랜스알킬 반응 영역으로 투입될 수 있는 건조제에 의해 개시 이전에 실시할 수 있으며, 상기 반응 영역에서의 온도는 방향족 기재 또는 트랜스알킬화가 가능한 방향족을 투입하기 이전에 천천히 증가시킬 수 있다. 이러한 초기 가열 기간 동안, 제올라이트의 수함량은 반응 영역의 온도에서의, 존재하는 경우 반응 영역 중 제올라이트, 촉매, 건조제 및 물의 양 사이의 평형에 의해 결정한다. 촉매의 제올라이트 부분은 매우 친수성이며, 수화 수준은 건조

제가 촉매를 넘어서는 속도 및 탈수 단계 중 온도를 조절함으로써 제어한다. 건조제는 물을 제거하고 촉매 상에 부정적인 영향을 주지 않는 임의의 제제, 예컨대 분자 질소, 공기 또는 벤젠일 수 있다. 이러한 탈수 단계 중의 온도는 25~500℃(77~932°F) 사이로 유지된다. 촉매의 수함량은 강열 감량(LOI)의 측정에 의해 계산되며, 이는 일반적으로 900℃(1652°F)에서 2 시간 동안 가열한 후의 중량을 산출한 후, 암모니아로의 암모늄 이온 분해로 인한 중량 손실의 양을 뺀으로써 측정한다. 소정량보다 과량으로, 즉, 공정 개시 중 임의의 시간에 촉매가 함유하게 되는 물의 평형량보다 큰 양으로 물을 함유하는 촉매는 개시 중 평형이 이루어지는 즉시 물을 손실하게 되기 때문에, 평형량 이하의 물의 양을 촉매에 제공하기 위한 탈수 단계는 바람직할 수 있더라도 반드시 실시할 필요는 없다.

[0047]

촉매의 임의의 바람직한 특성, 예컨대 파쇄 강도 및 암모늄 이온 농도는 압출된 촉매 입자가 소성되는 시간 및 온도 조건을 제어함으로써 얻게 된다. 일부 경우에, 고온에서의 소성은 촉매에 필요한 양의 물을 남기게 되어 개별 탈수 단계를 실시하는 것이 불필요하게 된다. 따라서, 본원에서 사용되는 '탈수하기' 및 '탈수'는 소성 단계 후 물이 촉매로 제거되는 분리 단계를 의미할 뿐만 아니라 소정량의 물이 촉매 입자에 남게되는 조건 하에 실시되는 소성 단계를 포괄한다.

[0048]

전술된 탈수 절차는 제조 플랜트에서 상기 개시된 촉매를 제조하는 실제 공정의 일부이다. 그러나, 전술한 것 이외의 절차를 이용하여 상기 제조 플랜트에서 촉매가 제조되는 시간에, 또는 상기 제조 플랜트 또는 그 외의 장소에서 임의의 다른 시간에 상기 촉매를 탈수시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 압출된 촉매 입자는 트랜스알킬화 반응기에서 수결핍 함유 기체, 예컨대 건조 분자 질소 또는 공기, 또는 건조 반응물, 예컨대 건조 방향족 기체(예를 들어, 벤젠) 또는 건조 트랜스알킬화가능 방향족(예를 들어, DIPB 또는 TIPB)을 상기 촉매 상에 상대적으로 높은 온도에서 그 촉매가 소정량의 물을 함유할 때까지 통과시켜 계 내에서 탈수시킬 수 있다. 계 내 탈수 단계에서, 수결핍 기체 또는 반응물은 전형적으로 물을 30 중량ppm 미만 함유하고, 접촉 단계는 25℃(77°F)~500℃(932°F) 사이의 온도에서 실시한다. 한 실시양태에서, 촉매는 250℃(482°F)에서 기체상의 흐름 건조 질소와 접촉시킨다. 상기 촉매는, 예를 들어 130℃(266°F)~260℃(500°F), 160℃(320°F)~210℃(410°F), 180℃(356°F)~200℃(392°F) 또는 150℃(302°F)~180℃(356°F)의 액상의 흐름 건조 벤젠과 접촉시킨다. 또한, 상기 촉매 입자는 소정량의 물이 탈착될 때까지 주변 기체와 접촉하도록 제조 플랜트 또는 그 외의 장소에 저장할 수 있다.

[0049]

전형적으로, 트랜스알킬화 반응기에 장입되는 촉매의 LOI는 2~4 중량% 범위에 있다. 상기 반응기에 장입한 후, 및 바람직하게는 촉매를 사용하여 트랜스알킬화 반응을 촉진하기 이전에, 상기 촉매는 탈수 단계를 거쳐 촉매 중 수함량을 감소시킬 수 있다. 상기 촉매의 질소 함량은 또한 최소화되는 것이 바람직하다.

[0050]

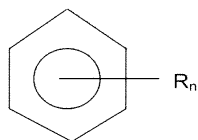
상기 개시된 촉매는 트랜스알킬화가능한 방향족을 트랜스알킬화하는 데 유용하다. 본원에서 개시되는 트랜스알킬화 공정은 바람직하게는 방향족 기체와 함께 트랜스알킬화가능한 탄화수소를 공급물로서 허용한다. 트랜스알킬화 공정에 유용한 트랜스알킬화가능한 탄화수소는 방향족 기체 고리 구조 주위의 1 이상의 수소 원자를 1 이상의 알킬화체로 대신하는 방향족 기체를 주성분으로 하는 분자를 구성하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물로 이루어진다.

[0051]

상기 알킬화체 화합물은 모노올레핀, 디올레핀, 폴리올레핀, 아세틸렌계 탄화수소, 및 알킬할라이드, 알콜, 에테르 에스테르(상기 후자는 알킬설페이트, 알킬포스페이트 및 카르복실산의 다양한 에스테르임)를 포함하는 다양한 물질의 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 올레핀 작용성 화합물은 분자당 하나의 이중 결합을 함유하는 모노올레핀을 함유하는 올레핀계 탄화수소이다. 상기 개시된 공정에서 올레핀 작용성 화합물로서 사용될 수 있는 모노올레핀은 일반적으로 기상 또는 일반적으로 액상이고, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 이소부틸렌을 포함하고, 고분자량의 일반적인 액체 올레핀, 예컨대 다양한 펜텐, 헥센, 헵텐, 옥텐 및 이의 혼합물, 및 고분자량의 액체 올레핀을 포함하고, 후자는 분자당 9~18개의 탄소 원자를 갖는 다양한 올레핀 올리고머, 예컨대, 프로필렌 삼량체, 프로필렌 사량체, 프로필렌 오량체 등을 포함한다. 평형 결과가 필수적이지 않지만, 시클로 올레핀, 예컨대 시클로펜텐, 메틸시클로펜텐, 시클로헥센, 메틸시클로헥센 등이 사용될 수 있는 바와 같이 C₉-C₁₈ 노말 올레핀을 또한 사용할 수 있다. 상기 모노올레핀은 2 이상 14 이하의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하다. 더욱 특히는, 모노올레핀은 프로필렌인 것이 바람직하다. 알킬화체 화합물은, 바람직하게는 C₂-C₁₄ 지방족 탄화수소, 더욱 바람직하게는 프로필렌이다.

[0052]

트랜스알킬화 공정으로의 공급물 일부로서 유용한 방향족 기체는 개별적으로, 및 벤젠 및 하기 구조를 갖는 단일환 알킬치환된 벤젠과의 혼합으로 포함하는 방향족 화합물의 군으로부터 선택될 수 있다:



[0053]

[0054]

상기 식 중, R은 1~14개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소이고, n은 1~5의 정수이다. 한편, 공급 원료의 방향족 기재 부분은 벤젠, 1~5개의 알킬기 치환기를 함유하는 벤젠 및 이의 혼합물일 수 있다. 상기 공급 원료 화합물의 비한정 예로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 메시틸렌 (1,3,5-트리메틸벤젠), 쿠멘, n-프로필벤젠, 부틸벤젠, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠 및 이의 혼합물을 들 수 있다. 상기 방향족 기재는 벤젠인 것이 특히 바람직하다.

[0055]

개시된 트랜스알킬화 공정은 다수의 목적을 가질 수 있다. 한 목적에서, 트랜스알킬화 반응 영역의 촉매를 사용하여 폴리알킬화된 방향족 화합물의 고리 구조로부터 과량의 알킬화제 화합물을 제거하고, 상기 알킬화제 화합물을 앞서 알킬화되지 않은 방향족 기재 분자로 이송하여 상기 공정에 의해 제조된 소정의 방향족 화합물의 양을 증가시킨다. 관련 목적에서, 트랜스알킬화 반응 영역에서 실시된 반응은 치환된 방향족 화합물로부터 모든 알킬화제를 제거하는 것, 및 이러한 도중에 상기 방향족 기재를 벤젠으로 전환시키는 것을 포함한다.

상기 공급물 혼합물은 배합된 공급물 중의 물 및 산소 함유 화합물의 농도가 반응 영역으로 통과하는 트랜스알킬화가능한 방향족 및 방향족 기재의 중량을 기준으로 바람직하게는 20 중량ppm, 더욱 바람직하게는 10 중량ppm, 더욱더 바람직하게는 2 중량ppm이다. 공급 혼합물 중 매우 낮은 농도가 달성되는 방법은 본원에서 개시되는 방법에서 중요하지 않다. 일반적으로, 트랜스알킬화가능한 방향족을 함유하는 한 스트림, 및 방향족 기재를 함유하는 또다른 스트림이 제공되며, 각각의 스트림은 상기 개개의 스트림의 배합으로 형성된 공급물 혼합물이 소정의 농도를 보유하도록 물 및 산소 함유 화합물 전구체의 농도를 가진다. 물 및 산소 함유 화합물은 통상의 방법, 예컨대 건조, 흡착 또는 스트리핑에 의해 개별 스트림 또는 공급물 혼합물로부터 제거될 수 있다. 산소 함유 화합물은 공급물 혼합물 중 탄화수소의 분자량 또는 비점 범위 내의 분자량 또는 비점을 갖는 임의의 알콜, 알데히드, 에폭사이드, 케톤, 페놀 또는 에테릴 수 있다.

[0056]

삭제

[0057]

방향족 기재에 의해 폴리알킬방향족을 트랜스알킬화하기 위해서, 몰비 1:1~50:1, 바람직하게는 1:1~10:1로 방향족 기재 및 폴리알킬화된 방향족 화합물을 함유하는 공급물 혼합물을, 60~390°C (140~734°F), 특히 70~200°C (158~392°F)의 온도를 포함하는 트랜스알킬화 조건에서 상기 개시된 촉매를 함유하는 트랜스알킬화 반응 영역에 연속적으로 또는 간헐적으로 투입한다. 본원에서 사용하는 데 적합한 압력은 1 atm(101.3 kPa(a))이 바람직하나, 130 atm(13169 kPa(a))을 초과해서는 안된다. 특히 바람직한 압력 범위는 10~40 atm(1013~4052 kPa(a))이다. 폴리알킬방향족 공급물 속도 및 건량의 촉매 총중량을 기준으로 0.1~50 시⁻¹, 특히 0.5~5 시⁻¹의 중량 시공간 속도(WHSV)가 바람직하다. 본원에서 개시된 공정은 증기상으로 실시할 수 있으나, 트랜스알킬화 반응 영역에서 적용되는 온도 및 압력 조합은 트랜스알킬화 반응이 필히 액상으로 실시되도록 하는 것이 바람직함을 주지해야 한다. 모노알킬방향족을 제조하기 위한 액상 트랜스알킬화 공정에서, 촉매는 반응물로 연속 세척하여 촉매 상의 코크 전구체 형성을 방지한다. 이는 상기 촉매 상의 탄소 형성량을 감소시키며, 이러한 경우, 코크 형성 및 촉매 비활성이 주된 문제인 기상 트랜스알킬화 공정에 비해 촉매 순환 수명이 연장된다. 또한, 모노알킬방향족 제조, 특히 쿠멘 제조로의 선택성은 촉매 기상 트랜스알킬화 반응에 비해 본원의 촉매 액상 트랜스알킬화 반응이 높다.

[0058]

본원에서 개시된 공정에 대한 트랜스알킬화 조건은 일반적으로 1:1~25:1의 알킬기당 방향족 고리 기의 몰비를 포함한다. 상기 몰비는 1:1 미만일 수 있으며, 상기 몰비는 0.75:1 이하일 수 있는 것으로 생각된다. 알킬 프로필기(쿠멘 제조에서는 프로필기)당 방향족 고리 기의 몰비는 6:1 이하인 것이 바람직하다.

[0059]

트랜스알킬화 조건에서, 촉매 입자는 전형적으로 물을 칼 피셔 적정(Karl Fischer titration)에 의해 측정하여 바람직하게는 4 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 2 중량% 이하의 양으로 함유하고, 질소를 마이크로 (CHN)(탄소-수소-질소) 분석에 의해 측정하여 바람직하게는 0.05 중량% 이하의 양으로 함유한다.

[0060]

본 원에서는 주기율표의 원소의 군에 대해서 모두 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, ISBN 0-8493-

0480-6, CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A., 80th Edition, 1999-2000]의 내부 처음 표지의 원소 주기율 표 상의 IUPAC '신규 기호법'을 참조한다.

[0061] 본 원에서 사용된 바와 같이, 알킬기당 방향족 고리 기의 물비는 하기와 같이 정의된다. 상기 비율의 분자는 특정 기간 동안 반응 영역을 통과하는 방향족 고리 기의 분자 수이다. 방향족 고리 기의 분자 수는 방향족 고리 기가 발생하게 되는 화합물과 관계 없이, 모든 방향족 고리 기의 합계이다. 예를 들어, 쿠멘 제조에서, 벤젠 1 mol, 쿠멘 1 mol, DIPB 1 mol 및 TIPB 1 mol 각각은 방향족 고리 기의 합계에 방향족 고리 기 1 mol을 기여한다. 에틸벤젠(EB) 제조에서, 벤젠 1 mol, EB 1 mol 및 디-에틸벤젠(DEB) 1 mol 각각은 방향족 고리 기의 합계에 방향족 고리 기 1 mol을 기여한다. 이러한 비율의 분모는 소정의 모노알킬화 방향족 상의 알킬기의 수와 동일한 탄소 원자수를 갖고 특정 기간 동안 반응 영역을 통과하는 알킬기의 몰수이다. 알킬기의 몰수는 파라핀이 포함되지 않는다는 것을 제외하고 알킬 또는 알케닐 기가 발생하게 되는 화합물과 상관 없이 소정의 모노알킬화 방향족 상의 알킬기의 수와 동일한 탄소 원자수를 갖는 모든 알킬 및 알케닐 기의 합계이다. 따라서, 프로필기의 몰수는 파라핀, 에컨대, 프로판, n-부탄, 이소부탄, 펜탄 및 고급 파라핀이 프로필기의 몰수의 계산으로부터 배제된다는 것을 제외하고 이소-프로필, n-프로필 또는 프로페닐 기가 발생하게 되는 화합물과 상관 없이 모든 이소-프로필, n-프로필 및 프로페닐 기의 합계이다. 예를 들어, 프로필렌 1 mol, 쿠멘 1 mol, 및 NPB 1 mol 각각은 프로필기의 합계에 프로필기 1 mol을 기여하는 반면에, 이소-프로필 및 n-프로필 기 사이의 3개의 기의 분포와 상관 없이 DIPB 1 mol은 프로필기 2 mol을 기여하고 트리-프로필벤젠 1 mol은 프로필기 3 mol을 기여한다. 에틸렌 1 mol 및 EB 1 mol 각각은 에틸기의 합계에 에틸기 1 mol을 기여하는 반면에, DEB 1 mol은 에틸기 2 mol을 기여하며, 트리-에틸벤젠 1 mol은 에틸기 3 mol을 기여한다. 에탄은 에틸기의 몰에 기여하지 않는다.

[0062] 본 원에서 사용되는 바와 같이, WHSV는 중량 시공간 속도를 의미하고, 이는 시간당 중량 유속을 촉매 중량으로 나눈 것으로 정의되며, 여기서 중량 유속 및 촉매 중량은 동일한 중량 단위이다.

[0063] 본 원에서 사용되는 바와 같이, DIPB 전환율은 공급물 중 DIPB의 몰과 생성물 중 DIPB의 몰의 차를 공급물 중 DIPB의 몰로 나누고, 100을 곱한 것으로 정의된다.

[0064] 본 원에서 표면 면적은 ASTM D4365-95[Standard Test Method for Determining Micropore Volume and Zeolite Area of a Catalyst, and in the article by S. Brunauer et al., J. Am. Chem. Soc., 60(2), 309-319 (1938)]에서 기술된 바와 같은 질소 흡착 기법을 이용한 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 모델 방법을 이용하여 0.03 ~ 0.30 범위의 질소 부분압 p/po 데이터 포인트를 이용하여 산출하였다.

[0065] 본 원에서 참조되는 바와 같이, Y 제올라이트 물질의 X 선 분말 회절(XRD)에 의한 절대 강도는 Y 제올라이트 물질의 몇몇 선택된 XRD 피크의 강도의 표준 합계를 계산하고 그 합계를, 제1 표준이고 미국 상무부의 대리인인 미국표준기술연구소(NIST)에 의해 인증되는 알파-알루미나 NBS 674a 강도 표준의 몇몇 XRD 피크 강도의 표준 합계로 나눔으로써 측정하였다. Y 제올라이트의 절대 강도는 상기 합계의 비율을 100으로 곱한 것이다:

[0066] 절대 강도 = (Y 제올라이트 물질 피크의 표준 강도)/(알파-알루미나 표준 피크의 표준 강도) x 100

[0067] Y 제올라이트 물질 및 알파-알루미나 표준의 스캔 파라미터는 표 1에 나타난다.

표 1

| 물질 | Y 제올라이트 | 알파-알루미나 표준 |
|-------|---|---------------------------------|
| 2θ 범위 | 4-56 | 24.6-26.6, 34.2-36.2, 42.4-44.4 |
| 단계 시간 | 제올라이트 함량에 따라 1 초/단계 이상 | 1 초/단계 |
| 단계 폭 | 0.02 | 0.01 |
| 피크 | (511,333), (440), (533), (642), (751,555) (660,822), (664) | + (012), (104), (113) |

[0069] 상기 개시의 목적을 위해, 비제올라이트계 결합제와 혼합하여 건량 기준으로 Y 제올라이트 Z 중량부 및 비제올라이트계 결합제 (100-Z) 중량부의 혼합물을 산출하는 Y 제올라이트의 절대 강도는 상기 혼합물을 절대 강도로부터 식 $A = C \cdot (100/Z)$ (여기서, A는 Y 제올라이트의 절대 강도이고, C는 상기 혼합물의 절대 강도임)을 이용하여 계산할 수 있다. 예를 들어, Y 제올라이트가 HNO₃ 해고된 Pural SB 알루미늄과 혼합하여 건량 기준으로 제올라이트 80 중량부 및 Al₂O₃ 결합제 20 중량부의 혼합물이 산출되고 상기 혼합물의 측정된 절대 강도가 60인 경

우, 상기 Y 제올라이트의 절대 강도는 $(60) \cdot (100/80)$ 또는 75로 계산된다.

[0070] 본 원에서 사용되는 바와 같이, 때로는 격자 파라미터로 언급되는 단위 셀 크기는 포자사이트의 (642), (822), (555), (840) 및 (664) 피크 및 보정을 위한 규소(111) 피크의 XRD 피크 위치를 찾기 위한 프로파일 피팅을 사용하는 방법을 이용하여 계산된 단위 셀 크기를 의미한다.

[0071] 본 원에서 사용되는 바와 같이, 제올라이트의 벌크 Si/Al₂ 몰비는 제올라이트에 존재하는 알루미늄 및 규소(골격 및 비골격)의 총 또는 전체 양을 기준으로 측정된 알루미늄에 대한 실리카(Al₂O₃에 대한 SiO₂)의 몰비이고, 때로는 본 원에서 알루미늄에 대한 실리카(Al₂O₃에 대한 SiO₂)의 전체 몰비를 나타낸다. 상기 벌크 Si/Al₂ 몰비는 일반적으로 존재하는 알루미늄 및 규소의 모든 형태를 포함하는 통상의 화학 분석으로 얻게 된다.

[0072] 본 원에서 사용되는 바와 같이, 골격 알루미늄인 제올라이트의 알루미늄 분율은 벌크 조성물 및 논문[G.T. Kerr, A.W. Chester, and D.H. Olson, Acta. Phys. Chem., 1978, 24, 169] 및 논문[G.T. Kerr, Zeolites, 1989, 9, 350]으로부터의 골격 알루미늄에 대한 케르-덴시(Kerr-Dempsey) 방정식을 기준으로 계산된다.

[0073] 본 원에서 사용되는 바와 같이, 건량은 900℃(1652°F) 온도의 흐름 공기에서 1 시간 동안 건조 시간 후의 중량을 기준으로 한다는 것을 의미한다.

[0074] 하기 실시예에는 단지 예시의 목적으로 나타내며, 본 개시의 범위를 한정하려는 의도는 아니다.

실시예

[0075] 실시예 1 - 대조예

[0076] Y-74 제올라이트의 샘플을 15 중량% NH₄NO₃ 수용액에 슬러리화시키고, 용액 온도를 75℃(167°F)까지 올렸다. Y-74 제올라이트는 벌크 Si/Al₂ 비율이 대략 5.2이고 단위 셀 크기가 대략 24.53이며 나트륨 함량이 건량의 Na₂O로 계산하여 대략 2.7 중량%인 안정화된 나트륨 Y 제올라이트였다. Y-74 제올라이트는 벌크 Si/Al₂ 비율이 대략 4.9이고, 단위 셀 크기가 대략 24.67이며 나트륨 함량이 건량 Na₂O(US 5,324,877호의 칼럼 4, 라인 47~칼럼 5 라인 2에서 기술되는 절차의 일반적인 추후 단계 (1) 및 (2)에 의해 암모늄 교환되어 Na의 대략 75%가 제거되고 대략 600℃(1112°F)에서 스팀 처리되어 탈알루미늄화됨)로 계산하여 대략 9.4 중량%인 나트륨 Y 제올라이트로부터 제조하였다. Y-74 제올라이트를 제조하고 미국 일리노이주 데스 플레이니스 소재의 UOP LLC로부터 획득하였다. 75℃(167°F)에서의 접촉 1 시간 후에, 상기 슬러리를 여과시키고, 필터 케이크를 과량의 따뜻한 탈이온수로 세척하였다. 상기 NH₄⁺ 이온 교환, 여과 및 물 세척 단계들은 2회 이상 반복하였으며, 생성된 필터 케이크는 벌크 Si/Al₂ 비율이 5.2이고, 나트륨 함량이 건량의 Na₂O로서 계산하여 0.13 중량%이며, 단위 셀 크기가 24.572Å이고, X 선 회절로 측정된 절대 강도가 96였다. 생성된 필터 케이크를 적절한 습윤 수준으로 건조시키고, HNO₃ 해고된 Pural SB 알루미늄과 혼합하여 건량으로 제올라이트 80 중량부 및 Al₂O₃ 결합제 20 중량부의 혼합물을 산출한 후, 1.59 mm(1/16 in) 직경의 원통형 압출물로 압출하였다. 상기 압출물을 건조시키고 대략 600℃(1112°F)에서 흐름 공기 중에 1 시간 동안 소성시켰다. 상기 촉매가 종래 기술을 대표하였다. 상기 촉매는 단위 셀 크기가 24.494Å이고, XRD 절대 강도가 61.1이며, 골격 알루미늄이 개질된 Y 제올라이트의 알루미늄의 백분율로서 57.2%였다.

[0077] 실시예 2

[0078] 실시예 1에서 사용된 Y-74 제올라이트의 또다른 샘플을 15 중량% NH₄NO₃ 수용액에 슬러리화하였다. 상기 슬러리의 pH를 충분한 17 중량% HNO₃ 용액을 첨가하여 4에서 2로 낮추었다. 이후 상기 슬러리 온도를 75℃(167°F)까지 가열시키고, 1 시간 동안 유지시켰다. 75℃(167°F)에서의 접촉 1 시간 후에, 상기 슬러리를 여과시키고, 상기 필터 케이크를 과량의 따뜻한 탈이온수로 세척하였다. NH₄⁺ 이온 교환의 존재 하의 상기 산 추출, 여과 및 물 세척 단계를 1회 반복하였으며, 생성된 필터 케이크는 벌크 Si/Al₂ 비율이 11.5이고, 나트륨 함량이 건량의 Na₂O로서 측정하여 0.01 중량% 미만이며, 단위 셀 크기가 24.47Å였다. 생성된 필터 케이크를 적절한 습윤 수준으로 건조시키고, HNO₃ 해고된 Pural SB 알루미늄과 혼합하여 건량으로 제올라이트 80 중량부 및 Al₂O₃ 결합제 20 중량부의 혼합물을 산출한 후, 1.59 mm(1/16 in) 직경의 원통형 압출물로 압출하였다. 상기 압출물을 건조시키고

대략 600℃(1112°F)에서 흐름 공기 중에 1 시간 동안 소성시켰다. 촉매의 특성은 SiO₂가 벌크 및 건량으로 68.2 중량%, Al₂O₃가 건량으로 30.5 중량%, 나트륨이 건량의 Na₂O로서 계산하여 0.04 중량%, (NH₄)₂O가 건량으로 0.03 중량%, 단위 셀 크기가 24.456Å, 절대 XRD 강도가 66.5, 개질된 Y 제올라이트 중 암모늄의 백분율로서의 골격 알루미늄이 92.2%, BET 표면적이 708 m²/g였다.

[0079] 실시예 3

[0080] 실시예 1에서 사용된 Y-74 제올라이트의 또다른 샘플을 15 중량% NH₄NO₃ 수용액에 슬러리화하였다. 충분량의 17 중량% HNO₃ 용액을 30 분의 시간에 걸쳐 첨가하여 여분의 골격 알루미늄을 제거하였다. 이어서, 슬러리 온도는 79℃(175°F)로 가열하고 90 분 동안 유지하였다. 79℃(175°F)에서의 접촉 90 분 후에, 상기 슬러리를 여과시키고, 필터 케이크를 22% 질산암모늄 용액으로 세척한 후, 과량의 따뜻한 탈이온수로 물세척하였다. 실시예 2와는 달리, 질산암모늄의 존재 하에 산 추출을 2회 반복하지 않았다. 생성된 필터 케이크는 벌크 Si/Al₂ 비율이 8.52이고, 나트륨 함량이 건량의 Na₂O로서 측정하여 0.18 중량%였다. 생성된 필터 케이크를 실시예 2에서 기술된 방법으로 건조시키고, HNO₃ 해교된 Pural SB 알루미늄과 혼합하며, 압출하고, 건조시키며, 소성시켰다. 촉매의 특성은 단위 셀 크기가 24.486Å이고, 절대 XRD 강도가 65.8이며, 개질된 Y 제올라이트 중 암모늄의 백분율로서 골격 알루미늄이 81.1%이고, BET 표면적이 698 m²/g였다.

[0081] 실시예 4

[0082] 실시예 4에서는 실시예 3과 비교하여 33% HNO₃의 증량을 사용한다는 것을 제외하고 실시예 3에서 기술된 동일한 절차를 따랐다. 실시예 1에 사용되는 동일한 안정한 Y-74를 15 중량% NH₄NO₃ 수용액에 슬러리화하였다. 충분량의 17 중량% HNO₃를 30 분의 시간에 걸쳐 첨가하여 여분의 골격 알루미늄을 제거하였다. 이어서, 슬러리 온도는 79℃(175°F)로 가열하고 90 분 동안 유지하였다. 79℃(175°F)에서의 접촉 90 분 후에, 상기 슬러리를 여과시키고, 필터 케이크를 과량의 따뜻한 탈이온수로 세척하였다. 실시예 2와는 달리, 상기 NH₄⁺ 이온 교환, 여과 및 물 세척 단계를 반복하지 않았다. 생성된 필터 케이크는 벌크 Si/Al₂ 비율이 10.10이고, 나트륨 함량이 건량의 Na₂O로서 측정하여 0.16 중량%였다. 생성된 필터 케이크를 실시예 2에서 기술된 방법으로 건조시키고, HNO₃ 해교된 Pural SB 알루미늄과 혼합하며, 압출하고, 건조시키며, 소성시켰다. 촉매의 특성은 단위 셀 크기가 24.434Å이고, 절대 XRD 강도가 53.6이며, 개질된 Y 제올라이트 중 암모늄의 백분율로서 골격 알루미늄이 74.9%이고, BET 표면적이 732 m²/g였다.

[0083] 실시예 5 - 대조예

[0084] 실시예 5에서는 실시예 3과 비교하여 52% HNO₃의 증량을 사용한다는 것을 제외하고 실시예 3에서 기술된 동일한 절차를 따랐다. 실시예 1에 사용되는 동일한 안정한 Y-74를 15 중량% NH₄NO₃ 수용액에 슬러리화하였다. 충분량의 17 중량% HNO₃를 30 분의 시간에 걸쳐 첨가하여 벌크 Si/Al₂ 비율을 증가시켰다. 이어서, 슬러리 온도는 79℃(175°F)로 가열하고 90 분 동안 유지하였다. 79℃(175°F)에서의 접촉 90 분 후에, 상기 슬러리를 여과시키고, 필터 케이크를 과량의 따뜻한 탈이온수로 세척하였다. 실시예 2와는 달리, 상기 NH₄⁺ 이온 교환, 여과 및 물 세척 단계를 반복하지 않았다. 생성된 필터 케이크는 벌크 Si/Al₂ 비율이 11.15이고, 나트륨 함량이 건량의 Na₂O로서 측정하여 0.08 중량%였다. 생성된 필터 케이크를 적절한 습윤 수준으로 건조시키고, HNO₃ 해교된 Pural SB 알루미늄과 혼합하여 건량으로 제올라이트 80 중량부 및 Al₂O₃ 결합제 20 중량부의 혼합물을 산출한 후, 1.59 mm(1/16 in) 직경의 원통형 압출물로 압출하였다. 상기 압출물을 건조시키고 대략 600℃(1112°F)에서 흐름 공기 중에 1 시간 동안 소성시켰다. 촉매의 특성은 단위 셀 크기가 24.418Å이고, 절대 XRD 강도가 44.8이며, 개질된 Y 제올라이트 중 암모늄의 백분율로서 골격 알루미늄이 75.2%이고, BET 표면적이 756 m²/g였다.

[0085] 실시예 6

[0086] 실시예 1에서 사용된 동일한 안정화된 Y-74를 15 중량% NH₄NO₃ 수용액에 슬러리화하였다. 본 실시예에서 사용되

는 HNO_3 의 총량은 실시예 5의 것과 동일하다. 그러나, 실시예 5에서 기술되는 바와 같이 단일 단계로 산 추출을 실시하는 대신에, 상기 산 추출을 총 HNO_3 산의 85%를 제 1 단계에서 사용하고 총 산의 나머지 15%를 제2 단계에서 사용하는 2 단계로 실시하였다. 2개의 개별 단계 각각에서 산 추출 절차/조건은 실시예 5에서 기술된 바와 동일하였다. 17 중량% HNO_3 의 용액을 Y-74 및 NH_4NO_3 용액으로 구성된 슬러리에 첨가하였다. 이어서, 슬러리 온도는 79°C (175°F)로 가열하고 90 분 동안 유지하였다. 79°C (175°F)에서의 접촉 90 분 후에, 상기 슬러리를 여과시키고, 필터 케이크를 과량의 따뜻한 탈이온수로 세척하였다. NH_4^+ 의 존재 하의 산 추출(사용되는 총 HNO_3 의 나머지 15%), 여과 및 물 세척 단계를 반복하였으며, 생성된 필터 케이크는 벌크 Si/Al_2 비율이 11.14이고, 나트륨 함량이 건량의 Na_2O 로서 측정하여 0.09 중량%였다. 생성된 필터 케이크를 적절한 습윤 수준으로 건조시키고, HNO_3 해교된 Pural SB 알루미늄과 혼합하여 건량으로 제올라이트 80 중량부 및 Al_2O_3 결합제 20 중량부의 혼합물을 산출한 후, 1.59 mm (1/16 in) 직경의 원통형 압출물로 압출하였다. 상기 압출물을 건조시키고 대략 600°C (1112°F)에서 흐름 공기 중에 1 시간 동안 소성시켰다. 촉매의 특성은 단위 셀 크기가 24.411Å이고, 절대 XRD 강도가 56.1이며, 개질된 Y 제올라이트 중 암모늄의 백분율로서 골격 알루미늄이 72.5%이고, BET 표면적이 $763 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0087]

실시예 7

[0088]

실시예 3에서 사용된 동일한 안정화된 Y-74를 18 중량% 황산암모늄 용액에 슬러리화하였다. 상기 용액에, 17% 황산 용액을 30 분에 걸쳐 첨가하였다. 상기 배치를 이어서 79°C (175°F)로 가열하고 90 분 동안 유지시켰다. 열을 제거하고, 이어서 상기 배치를 가공수로 켄칭 처리하여 상기 온도를 62°C (143°F)로 감소시키고 여과시켰다. 이어서, 상기 Y 제올라이트 물질을 6.4 중량% 황산암모늄 용액에 재슬러리화시키고, 79°C (175°F)에서 1 시간 동안 유지시켰다. 이어서, 상기 물질을 여과시키고 물 세척하였다. 생성된 필터 케이크는 벌크 Si/Al_2 비율이 7.71이고, 나트륨 함량이 건량의 Na_2O 로서 측정하여 0.16 중량%였다. 실시예 2에 기술된 방식으로 생성된 필터 케이크를 건조시키고, HNO_3 해교된 Pural SB 알루미늄과 혼합하고, 압출시키며, 건조시키고 소성시켰다. 촉매의 특성은 단위 셀 크기가 24.489Å이고, 절대 XRD 강도가 65.3이며, 개질된 Y 제올라이트 중 암모늄의 백분율로서 골격 알루미늄이 75.7%였다.

[0089]

표 2는 실시예 1~7에서 제조된 촉매의 특성을 요약한다.

표 2

[0090]

| 실시예 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 실시예 유형 | 비교예 | 실시예 | 실시예 | 실시예 | 비교예 | 실시예 | 실시예 |
| 런 데이터에 의한 도면 | 1-5 | 1-2, 5 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 없음 | 1-4 |
| Y 제올라이트 벌크 Si/Al_2 비율, mol | 5.20 | 11.50 | 8.52 | 10.10 | 11.15 | 11.14 | 7.71 |
| Y 제올라이트 단위 셀 크기, Å | 24.494 | 24.456 | 24.486 | 24.434 | 24.418 | 24.411 | 24.489 |
| 촉매 XRD 절대 강도 | 61.1 | 66.5 | 65.8 | 53.6 | 44.8 | 56.1 | 65.3 |
| Y 제올라이트 XRD 절대 강도 | 76.4 | 83.1 | 82.3 | 67 | 56 | 70.1 | 81.6 |
| Y 제올라이트 골격 알루미늄, 총 알루미늄의 원자% | 57.2 | 92.2 | 81.1 | 74.9 | 75.2 | 72.5 | 75.7 |
| 촉매 BET 표면적, m^2/g | -- | 708 | 698 | 732 | 756 | 763 | -- |

[0091]

실시예 8

[0092]

실시예 1~5 및 7에서 제조되는 촉매는 벤젠 및 폴리알킬화 벤젠을 함유하는 공급물을 이용한 트랜스알킬화 성능에 대해 시험하였다. 상기 공급물은 벤젠을 갖는 상업용 트랜스알킬화 유닛으로부터 수득한 폴리알킬화 벤젠과 배합하여 제조하였다. 상기 제조된 공급물 배합물은 프로필기에 대한 방향족 고리 기의 몰비가 대략 2.3인 전형적인 트랜스알킬화 공급물 조성물을 의미한다. 본 원에서 개시된 공정에 의해 제조된 촉매는 실질적으로 낮거나 높은 공급물 몰비로 공급물을 가공하는 경우에 동일한 이점을 제공하는 것으로 확인되었다. 기체 크로마토그래피에 의해 측정된 공급물 조성물은 표 3에서 요약하였다. 상기 시험은 3447 kPa(g) (500 psi(g))의 반응기

압력, 2.3의 프로필기에 대한 방향족 고리 기의 몰비 및 0.8 시⁻¹의 반응 온도 범위에 걸친 DIPB WHSV의 조건 하에서 관류식(once-through mode)의 고정상 반응기에서 실시하였다. 상기 반응기가 각각의 반응 온도에서 실질적으로 정상 상태를 달성하도록 하고, 상기 생성물을 분석을 위해 샘플링하였다. 상기 시험 중에 실질적으로 촉매 비활성화가 발생하지 않았다. 상기 공급물을 투입하기에 앞서, 각각의 촉매를 물을 10 중량ppm 미만 함유하는 흐름 질소 스트림과 250℃(482°F)에서 6 시간 동안 접촉시켜 건조 절차를 거치게 하였다.

표 3

[0093]

| 성분 | 농도, 중량% |
|-------------|---------|
| 벤젠 | 63.832 |
| 비방향족 | 0.038 |
| 톨루엔 | 0.002 |
| 에틸벤젠 | 0.000 |
| 쿠멘 | 0.880 |
| NPB | 0.002 |
| 부틸벤젠 | 0.071 |
| 펜틸벤젠 | 0.021 |
| m-DIPB | 20.776 |
| o-DIPB | 0.520 |
| p-DIPB | 13.472 |
| 헥실벤젠 | 0.308 |
| 1,3,5-TIPB | 0.029 |
| 1,2,4-TIPB | 0.012 |
| 테트라-이소프로필벤젠 | 0.003 |
| 노닐벤젠 | 0.004 |
| 미지 | 0.030 |
| 합계 | 100.000 |

[0094]

상기 실시예는 본원에서 개시되는 방법에 의해 제조되는 촉매에 기여하는 쿠멘으로의 폴리-알킬레이트의 트랜스알킬화에서 높은 활성 및 생성물 순도의 이점을 나타낸다.

[0095]

실시예 9 - 재생

[0096]

실시예 7에서 제조된 촉매의 샘플은 앞서 기술한 바와 같이 실시예 8에서 기술된 방식으로 시험하였다. 시험 후, 사용된 촉매를 세라믹 디쉬에 위치시키고, 이를 머플로(muffle furnace)에 투입하였다. 흐름 공기를 상기 머플로에 통과시키면서, 상기 노의 온도를 분당 1℃(1.8°F)의 속도로 70℃(158°F)에서 550℃(1022°F)로 상승시키고, 550℃(1022°F)에서 6 시간 동안 유지시킨 후, 110℃(230°F)로 냉각시켰다. 재생 후에, 촉매를 다시 실시예 8에서 기술된 방식으로 시험하였다.

[0097]

도 3 및 4는 재생 전('실시예 7'로 표시) 및 재생 전('실시예 9'로 표시)에 대한 시험 결과를 나타낸다. 상기 결과는 재생 전 및 후의 촉매가 실시예 1 촉매에 대한 곡선보다 우수한 활성 및 생성물 순도와 유사하였음을 나타내며, 따라서 우수한 촉매 재생성을 나타낸다.

[0098]

실시예 10

[0099]

실시예 1 및 2에서 제조한 촉매의 샘플은 폴리-에틸벤젠의 트랜스알킬화에 대해서 평가하였다. 각각의 촉매를 63.6 중량%의 벤젠 및 36.4 중량%의 파라-디에틸벤젠(p-DEB)의 배합물로 구성된 공급물을 사용하여 시험하였다. 상기 촉매를 반응기에 투입한 후, 상기 촉매를 물을 10 중량% 미만 함유하는 흐름 질소 스트림과 250℃(482°F)에서 6 시간 동안 접촉시켜 건조하였다. 각각의 촉매를 2 시⁻¹의 p-DEB WHSV에서 170℃(338°F)~230℃(446°F)의 반응 온도 범위에 걸쳐 실시하였다. 상기 반응기가 각각의 반응 온도에서 실질적으로 정상 상태를 달성하도록 하고, 생성물을 분석을 위해 샘플링하였다. 상기 시험 중에 실질적으로 촉매 비활성화가 발생하지 않았다. 도 5는 촉매 둘 모두에 대한 결과를 나타낸다. 상기 결과는 실시예 2에서 제조된 촉매가 실시예 1에서 제조된 촉매에 대한 커브와 유사하거나 월등한 활성 및 안정성을 보유하고, 상업용 폴리-에틸벤젠 트랜스알킬 조작에서 사용될 수 있음을 나타낸다.

- [0100] 상기 데이터에 대한 요약은 도 1~5에 제공된다. 도 1에서, 실시예 2~4 및 7에 대한 DIPB 전환율은 실시예 1 및 5에 대한 것보다 실질적으로 높다(여기서, 실시예 1은 라인(101)로 나타냄). 도 2에서, NPB/쿠멘 비율은 실시예 1(라인(201)로 나타냄)에 비해 실시예 2~4 및 7에 대해서 낮다. 도 3에서, DIPB 전환율은 실시예 1(도 1의 라인(101)로 나타냄)에 비해 실시예 7의 비재생 촉매 및 실시예 9의 재생 촉매에 대해서 높다. 도 4에서, NPB/쿠멘 비율은 실시예 1(도 2의 라인(201)로 나타냄)에 비해 실시예 7 및 9의 각각 비재생 및 재생 촉매에 대해서 낮다. 도 5에서, 실시예 2는 실시예 1(라인 (501)로 나타냄)보다 월등한 DEB 전환율을 나타낸다. 대조에 5에서 제조된 촉매에 대한 낮은 활성 및 열등한 생성물 순도는 너무 과도한 산 추출 조건으로 인한 것으로 생각된다. 따라서, 과도한 산 추출 조건은 Y 제올라이트의 결정도를 감소시킬 수 있다.
- [0101] LZ-210
- [0102] Y 제올라이트를 본원에서 개시된 공정에서 사용될 수 있으며, 알루미늄에 대한 실리카의 전체 몰비가 5 이하인 Y 제올라이트를 탈알루미늄화시켜 제조할 수 있고, 본원에서 참조 인용되는 US 4,503,023호, 4,597,956호, 4,735,928호 및 5,275,720호에서 자세하게 기술된다. '023호 특허에는 규소 치환 없이 알루미늄 추출을 피하는 제어된 비율, 온도 및 pH 조건을 이용하여 플루오로실리케이트 염의 수용액과 Y 제올라이트를 접촉시키는 것을 포함하는 Y 제올라이트의 탈알루미늄화를 위한 또다른 절차가 개시된다. '023호 특허에는 플루오로실리케이트 염을 알루미늄 추출물로서, 또한 추출된 알루미늄 대신에 Y 제올라이트 구조에 삽입되는 외래의 규소 공급물로서 사용한다. 상기 염은 하기 화학식을 가진다:
- [0103] $(A)_{2/b} SiF_6$
- [0104] 상기 식 중, A는 'b'가를 갖는, H^+ 이외의 금속성 또는 비금속성 양이온이다. 'A'로 나타내는 양이온으로는 알킬암모늄, NH_4^+ , Mg^{++} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{++} , Cd^{++} , Cu^{++} , H^+ , Ca^{++} , Cs^+ , Fe^{++} , Co^{++} , Pb^{++} , Mn^{++} , Rb^+ , Ag^+ , Sr^{++} , Ti^+ 및 Zn^{++} 이 있다.
- [0105] 이러한 Y 제올라이트 군의 바람직한 일원은 '023호 특허에서 기술된 제올라이트계 알루미늄실리케이트 분자체인 LZ-210로서 알려져 있다. LZ-210 제올라이트 및 상기 군의 다른 제올라이트는 Y 제올라이트 출발 물질로부터 용이하게 제조된다. 한 실시양태에서, LZ-210 제올라이트 알루미늄에 대한 실리카의 전체 몰비가 5.0~11.0이다. 단위 셀 크기는 24.38~24.50Å, 바람직하게는 24.40~24.44Å 범위에 있다. 본 공정에서 사용되는 제올라이트의 LZ-210 부류 및 본원에서 개시되는 조성물은 하기 화학식에서와 같이 산화물의 몰비의 관점으로 표시되는 조성을 보유한다:
- [0106] $(0.85-1.1)M_{2/n}O : Al_2O_3 : xSiO_2$
- [0107] 상기 식 중, 'M'은 'n' 가를 갖는 양이온이며, 'x'는 5.0~11.0의 값을 가진다.
- [0108] 일반적으로, LZ-210 제올라이트는 플루오로실리케이트 염의 수용액, 바람직하게는 암모늄 헥사플루오로실리케이트 용액을 사용하여 Y 유형의 제올라이트를 탈알루미늄화시켜 제조할 수 있다. 상기 탈알루미늄화는 Y 제올라이트, 일반적으로 비필수적으로 암모늄 교환 Y 제올라이트를 수성 반응 매질, 예컨대 아세트산암모늄의 용액으로 교환하고, 천천히 암모늄 플루오로실리케이트의 수용액을 첨가하여 달성할 수 있다. 반응이 진행되도록 한 후, 알루미늄에 대한 실리카의 전체 몰비가 증가된 제올라이트가 생성된다. 상기 증가의 정도는 상기 제올라이트와 접촉하는 플루오로실리케이트 용액의 양에, 및 허용되는 반응 시간에 적어도 부분적으로 의존한다. 일반적으로, 10~24 시간의 반응 시간이 평형을 달성하기에 충분하다. 통상의 여과 기법에 의해 수성 반응 매질로부터 분리될 수 있는 생성된 고체 생성물은 LZ-210 제올라이트 형태이다. 일부 경우에, 상기 생성물은 당업계에 공지된 방법에 의해 스텝 소성 처리할 수 있다. 예를 들어, 상기 생성물은 482°C(900°F)~816°C(1500°F)의 온도에서 1/4~3 시간 동안 1.4 kPa(a)(0.2 psi(a)) 이상의 부분압의 수증기와 접촉시켜 보다 높은 결정질 안정성을 제공할 수 있다. 일부 경우에, 스텝 소성의 생성물은 당업계에 공지된 방법에 의해 암모늄 교환 처리할 수 있다. 예를 들어, 상기 생성물은 암모늄 염을 슬러리에 첨가한 후에 물로 슬러리화할 수 있다. 생성된 혼합물은 전형적으로 일정 시간 동안 가열하고, 여과시키며, 물로 세척한다. LZ-210 제올라이트의 스텝 처리 및 암모늄 교환 방법은 US 4,503,023호, 4,735,928호 및 5,275,720호에 기술되어 있다.
- [0109] 한 실시양태에서, 암모늄 교환 후 플루오로실리케이트 염의 수용액으로 처리하여 Si/Al₂ 비율을 증가시키고, 열수 안정성을 증대시키며, 여분의 골격 알루미늄을 형성하는 경향을 낮춘다.
- [0110] 바람직한 LZ-210 제올라이트의 최종적인 낮은 pH의 암모늄 이온 교환은, 이온 교환 절차의 적어도 일부 중에 교

환 매질의 pH를 4 이하, 바람직하게는 3 이하로 낮추는 것을 제외하고 Y 제올라이트(및/또는 상기 논의한 LZ-210 제올라이트)의 초기 암모늄 교환의 경우에서와 동일한 방식으로 실시할 수 있다. pH의 저감은 상기 암모늄 이온 용액에 적절한 무기산 또는 유기산을 첨가함으로써 용이하게 실시된다. 이러한 목적에는 질산이 특히 적합하다. 불용성 암모늄 염을 형성하는 산은 피하는 것이 바람직하다. 낮은 pH 암모늄 이온 교환을 실시하는 데 있어서, 교환 매질의 둘 모두의 pH, 제올라이트에 대한 교환 매질의 양 및 교환 매질과 제올라이트의 접촉 시간이 중요한 인자이다. 교환 매질의 pH가 4 이하인 한, 나트륨 양이온은 제올라이트 중 수소 양이온으로 교환되고, 또한 적어도 일부 알루미늄, 주로 비골격 알루미늄 및 일부 골격 알루미늄이 추출된다. 그러나, 상기 공정의 효과는 상기 pH를 단지 4 이하로 낮추는 데 필요한 것보다 많은 산을 사용하여 이온 교환 매질을 산성화시킴으로써 향상된다. 하기 언급되는 데이터로부터 명백하게 되는 바와 같이, 교환 매질이 산성일수록, 제올라이트로부터 골격뿐만 아니라 비골격 알루미늄을 추출하는 경향이 커진다. 상기 추출 절차는 벌크 Si/Al₂ 몰비가 6.5~27인 제올라이트 생성물을 생성하기에 충분한 정도로 실시한다. 또다른 실시양태에서, 벌크 Si/Al₂ 몰비는 6.5~23, 또는 더욱 바람직하게는 6.5~20 범위에 있다.

[0111] 하기 LZ-210 실시예는 단지 예시의 목적으로 나타내며 본 개시의 범위를 한정하려는 의도는 아니다.

[0112] 실시예 11 - 대조예

[0113] Y-74 제올라이트의 샘플을 15 중량% NH₄NO₃ 수용액에 슬러리화시키고, 용액 온도를 75°C(167°F)까지 올렸다. Y-74 제올라이트는 벌크 Si/Al₂ 비율이 대략 5.2이고 단위 셀 크기가 대략 24.53이며 나트륨 함량이 건량의 Na₂O로 계산하여 대략 2.7 중량%인 안정화된 나트륨 Y 제올라이트였다. Y-74 제올라이트는 벌크 Si/Al₂ 비율이 대략 4.9이고, 단위 셀 크기가 대략 24.67이며 나트륨 함량이 건량 Na₂O(US 5,324,877호의 칼럼 4, 라인 47~칼럼 5 라인 2에서 기술되는 절차의 일반적인 추후 단계 (1) 및 (2)에 의해 암모늄 교환되어 Na의 대략 75%가 제거되고 대략 600°C(1112°F)에서 스팀 처리되어 탈알루미늄화됨)로 계산하여 대략 9.4 중량%인 나트륨 Y 제올라이트로부터 제조하였다. Y-74 제올라이트를 제조하고 미국 일리노이주 데스 플레이니스 소재의 UOP LLC로부터 획득하였다. 75°C(167°F)에서의 접촉 1 시간 후에, 상기 슬러리를 여과시키고, 필터 케이크를 과량의 따뜻한 탈이온수로 세척하였다. 상기 NH₄⁺ 이온 교환, 여과 및 물 세척 단계들은 2회 이상 반복하였으며, 생성된 필터 케이크는 벌크 Si/Al₂ 비율이 5.2이고, 나트륨 함량이 건량의 Na₂O로서 계산하여 0.13 중량%이며, 단위 셀 크기가 24.572 Å이고, X 선 회절로 측정된 절대 강도가 96였다. 생성된 필터 케이크를 적절한 습윤 수준으로 건조시키고, HNO₃ 해교된 Pural SB 알루미늄과 혼합하여 건량으로 제올라이트 80 중량부 및 Al₂O₃ 결합제 20 중량부의 혼합물을 산출한 후, 1.59 mm(1/16 in) 직경의 원통형 압출물로 압출하였다. 상기 압출물을 건조시키고 대략 600°C(1112°F)에서 흐름 공기 중에 1 시간 동안 소성시켰다. 상기 촉매가 종래 기술을 대표하였다. 상기 촉매는 단위 셀 크기가 24.494 Å이고, XRD 절대 강도가 61.1이며, 골격 알루미늄이 개질된 Y 제올라이트의 알루미늄의 백분율로서 57.2%였다.

[0114] 실시예 12

[0115] US 4,503,023호에 기술된 절차에 따라, 합성된 Y-54 제올라이트를 암모늄 교환 처리한 후, 암모늄 플루오로실리케이트로 처리하였다. Y-54 제올라이트는 벌크 Si/Al₂ 비율이 대략 4.9이고, 단위 셀 크기가 24.67이며, 나트륨 함량이 건량의 Na₂O로서 계산하여 9.4 중량%인 나트륨 Y 제올라이트이다. Y-54 제올라이트를 제조하고 미국 일리노이주 데스 플레이니스 소재의 UOP LLC로부터 획득하였다. 벌크 Si/Al₂ 몰비가 6.5인 생성된 Y 제올라이트를 100% 증기로 1 시간 동안 600°C(1112°F)에서 스팀 처리한 후, 암모늄 교환하였다. 생성된 필터 케이크를 적절한 습윤 수준으로 건조시키고, HNO₃ 해교된 Pural SB 알루미늄과 혼합하여 건량으로 제올라이트 80 중량부 및 Al₂O₃ 결합제 20 중량부의 혼합물을 산출한 후, 1.59 mm(1/16 in) 직경의 원통형 압출물로 압출하였다. 상기 압출물을 건조시키고 대략 600°C(1112°F)에서 흐름 공기 중에 1 시간 동안 소성시켰다. 생성된 촉매는 단위 셀 크기가 24.426 Å이고, 절대 XRD 강도가 81.6이며, 개질된 Y 제올라이트 중 알루미늄의 백분율로서 골격 알루미늄이 63.2%였다.

[0116] 실시예 13

[0117] US 4,503,023호에 기술된 절차에 따라, 합성된 Y-54 제올라이트를 암모늄 교환한 후, 암모늄 플루오로실리케이

트로 처리하였다. 벌크 Si/Al₂ 비율이 9.0이고 LZ-210(9)로 일컬어지는 생성된 Y 제올라이트를 100% 스팀에 의해 1 시간 동안 600℃(1112°F)에서 스팀 처리하였다. 스팀 처리된 LZ-210(9) 228 g 및 H₂O 672 g으로 구성된 슬러리를 우선 제조하였다. 이어서, H₂O 212 g 및 50 중량% (NH₄)NO₃ 667 g로 구성된 NH₄NO₃ 용액을 스팀 처리된 LZ-210(9) 슬러리에 첨가하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 85℃(185°F)로 상승시킨 후, 15 분 동안 혼합하였다. 상기 혼합물에 66 중량% HNO₃ 5.7 g을 첨가하고, 생성된 혼합물을 60분 동안 연속 교반과 함께 85℃(185°F)로 유지하였다. 산 추출 종결 시, 상기 혼합물을 여과시키고, 케이크를 H₂O 1000 ml로 세척한 후, 100℃(212°F)에서 밤새 건조시켰다. 제2 부분에서, 건조 케이크 200 g을 50 중량% (NH₄)NO₃ 667 g 및 H₂O 650 g로 구성된 용액에 첨가하고, 이에 66 중량% HNO₃ 20 g를 첨가하였다. 생성된 슬러리를 60 분 동안 혼합하였다. 이후, 상기 혼합물을 여과시키고, H₂O 1000 ml로 세척하며, 필터 케이크를 100℃(212°F)에서 밤새 건조시켰다. 생성된 제올라이트는 벌크 Si/Al₂ 비율이 10.82이고, Na₂O가 0.026 중량%였다. 제올라이트 분말을 HNO₃ 해고된 Pural SB 알루미늄과 혼합하여 건량으로 제올라이트 80 중량부 및 Al₂O₃ 결합제 20 중량부의 혼합물을 산출하고, 수분을 조절하여 적절한 반죽 직물을 산출한 후, 1.59 mm(1/16 in) 직경의 원통형 압출물로 압출하였다. 상기 압출물을 건조시키고 대략 600℃(1112°F)에서 흐름 공기 중에 1 시간 동안 소성시켰다. 생성된 촉매는 단위 셀 크기가 24.430Å이고, 절대 XRD 강도가 78.4이며, 골격 알루미늄이 77.8%이고, BET 표면적이 661 m²/g였다.

[0118]

실시예 14

[0119]

US 4,503,023호에 기술된 절차에 따라, 합성된 Y-54 제올라이트를 암모늄 교환한 후, 암모늄 플루오로실리케이트로 처리하였다. 벌크 Si/Al₂ 비율이 9.0이고 LZ-210(9)로 일컬어지는 생성된 Y 제올라이트를 100% 스팀에 의해 1 시간 동안 600℃(1112°F)에서 스팀 처리하였다. 스팀 처리된 LZ-210(9)의 256 g의 양을 22 중량% NH₄NO₃ 1140 g에 첨가하였다. 상기 제올라이트 슬러리에, 17 중량% HNO₃ 368 g을 30 분에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 이어서, 상기 슬러리를 80℃(176°F)로 가열하고, 80℃(176°F)에서 90 분 동안 유지하였다. 산 추출 종결 시, 상기 슬러리를 H₂O 1246 g로 쉐칭 처리하고, 여과시키며, 22 중량% NH₄NO₃ 1140 g로 세척하며, H₂O 1000 ml로 세척하고, 100℃(212°F)에서 밤새 오븐 건조시켰다. 생성된 제올라이트는 벌크 Si/Al₂ 비율이 14.38이고, Na₂O가 0.047 중량%였다. 생성된 제올라이트 분말을 HNO₃ 해고된 Pural SB 알루미늄과 혼합하여 건량으로 제올라이트 80 중량부 및 Al₂O₃ 결합제 20 중량부의 혼합물을 산출하고, 수분을 조절하여 적절한 반죽 직물을 산출한 후, 1.59 mm(1/16 in) 직경의 원통형 압출물로 압출하였다. 상기 압출물을 건조시키고 대략 600℃(1112°F)에서 흐름 공기 중에 1 시간 동안 소성시켰다. 생성된 촉매는 단위 셀 크기가 24.393Å이고, 절대 XRD 강도가 79.6이며, 골격 알루미늄이 81.8%이고, BET 표면적이 749 m²/g였다.

[0120]

실시예 15

[0121]

US 4,503,023호에 기술된 절차에 따라, 합성된 Y-54 제올라이트를 암모늄 교환한 후, 암모늄 플루오로실리케이트로 처리하였다. 벌크 Si/Al₂ 비율이 12이고 LZ-210(12)로 일컬어지는 생성된 Y 제올라이트를 100% 스팀에 의해 1 시간 동안 600℃(1112°F)에서 스팀 처리하였다. 스팀 처리된 LZ-210(12) 231 g 및 H₂O 668 g으로 구성된 슬러리를 우선 제조하였다. 이어서, H₂O 212 g 및 50 중량% (NH₄)NO₃ 667 g로 구성된 NH₄NO₃ 용액을 스팀 처리된 LZ-210(12) 슬러리에 첨가하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 85℃(185°F)로 상승시킨 후, 15 분 동안 혼합하였다. 상기 혼합물에 66 중량% HNO₃ 33.4 g을 첨가하고, 생성된 혼합물을 60분 동안 연속 교반과 함께 85℃(185°F)로 유지하였다. 산 추출 종결 시, 상기 혼합물을 여과시키고, 케이크를 H₂O 1000 ml로 세척한 후, 100℃(212°F)에서 밤새 건조시켰다. 제2 부분에서, 건조 케이크 200 g을 50 중량% (NH₄)NO₃ 667 g 및 H₂O 650 g로 구성된 용액에 첨가하고, 이에 66 중량% HNO₃ 10 g를 첨가하였다. 생성된 슬러리를 60 분 동안 교반하였다. 이후, 상기 혼합물을 여과시키고, H₂O 1000 ml로 세척하며, 필터 케이크를 100℃(212°F)에서 밤새 건조시켰다. 생성된 제올라이트는 벌크 Si/Al₂ 비율이 17.24이고, Na₂O가 0.01 중량%였다. 생성된 제올라이트 분말을 HNO₃ 해고된 Pural SB 알루미늄과 혼합하여 건량으로 제올라이트 80 중량부 및 Al₂O₃ 결합제 20 중량부의 혼합물을 산출하고, 수분을 조절하여 적절한 반죽 직물을 산출한 후, 1.59 mm(1/16 in) 직경의 원통형 압출물로 압출하였다. 상

기 압출물을 건조시키고 대략 600℃(1112°F)에서 흐름 공기 중에 1 시간 동안 소성시켰다. 생성된 촉매는 단위 셀 크기가 24.391Å이고, 절대 XRD 강도가 81.2이며, 골격 알루미늄이 94.9%이고, BET 표면적이 677 m²/g였다.

[0122] 실시예 16

[0123] 실시예 15(스팀 처리 전)의 LZ-210(120) 250 g을 50% NH₄NO₃ 500 g 및 H₂O 625 g로 구성된 NH₄NO₃ 용액에 첨가하였다. 상기 슬러리를 95℃(203°F)으로 가열하고, 2 시간 동안 온도를 유지시켰다. 이어서, 상기 슬러리를 여과시키고 물 세척하였다. 이어서, 동일한 절차를 따라 상기 케이크를 NH₄NO₃ 교환하고, 2회 물로 세척하였다. 상기 필터 케이크를 100℃(212°F)에서 밤새 오븐 건조시켰다. 생성된 제올라이트는 벌크 Si/Al₂ 비율이 12.62이고, Na₂O가 0.05 중량%였다. 건조된 제올라이트를 HNO₃ 해고된 Pural SB 알루미늄과 혼합하여 건량으로 제올라이트 80 중량부 및 Al₂O₃ 결합제 20 중량부의 혼합물을 산출하고, 수분을 조절하여 적절한 반죽 직물을 산출한 후, 1.59 mm(1/16 in) 직경의 원통형 압출물로 압출하였다. 상기 압출물을 건조시키고 대략 600℃(1112°F)에서 흐름 공기 중에 1 시간 동안 소성시켰다. 생성된 촉매는 단위 셀 크기가 24.431Å이고, 절대 XRD 강도가 77.3이며, 골격 알루미늄이 89.2%이고, BET 표면적이 660 m²/g였다.

[0124] 표 4는 실시예 11~16에서 제조된 촉매의 특성을 요약한다.

표 4

| 실시예 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 18 |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 실시예 유형 | 비교예 | 실시예 | 실시예 | 실시예 | 실시예 | 실시예 | 실시예 |
| 런 데이터에 의한 도면 | 6-9 | 없음 | 없음 | 6-9 | 6-7 | 6-7 | 6-7 |
| Y 제올라이트 벌크 Si/Al ₂ 비율, mol | 5.20 | 8.61 | 10.82 | 14.38 | 17.24 | 12.62 | 12.62 |
| Y 제올라이트 단위 셀 크기, Å | 24.494 | 24.426 | 24.430 | 24.393 | 24.391 | 24.431 | 24.439 |
| 촉매 XRD 절대 강도 | 61.1 | 81.6 | 78.4 | 79.6 | 81.2 | 77.3 | 72.5 |
| Y 제올라이트 XRD 절대 강도 | 76.4 | 102 | 98 | 99.5 | 101.5 | 96.6 | 90.6 |
| Y 제올라이트 골격 알루미늄, 총 알루미늄의 원자% | 57.2 | 63.2 | 77.8 | 81.8 | 94.9 | 89.2 | 92.6 |
| 촉매 BET 표면적, m ² /g | -- | -- | 661 | 749 | 677 | 660 | 660 |

[0126] 실시예 17

[0127] 실시예 11 및 14~16에서 제조되는 촉매는 벤젠 및 폴리알킬화 벤젠을 함유하는 공급물을 이용한 트랜스알킬화 성능에 대해 시험하였다. 상기 공급물은 벤젠을 갖는 상업용 트랜스알킬화 유닛으로부터 수득한 폴리알킬화 벤젠과 배합하여 제조하였다. 기체 크로마토그래피에 의해 측정된 공급물 조성물은 상기 표 2에서 요약하였다. 상기 시험은 3447 kPa(g)(500 psi(g))의 반응기 압력, 2.3의 프로필기에 대한 방향족 고리 기의 몰비 및 0.8 시⁻¹의 반응 온도 범위에 걸쳐 DIPB WHSV의 조건 하에서 관류식의 고정상 반응기에서 실시하였다. 상기 반응기가 각각의 반응 온도에서 실질적으로 정상 상태를 달성하도록 하고, 상기 생성물을 분석을 위해 샘플링하였다. 상기 시험 중에 실질적으로 촉매 비활성화가 발생하지 않았다. 상기 공급물을 투입하기에 앞서, 각각의 촉매를 물을 10 중량ppm 미만 함유하는 흐름 질소 스트림과 250℃(482°F)에서 6 시간 동안 접촉시켜 건조 절차를 거치게 하였다.

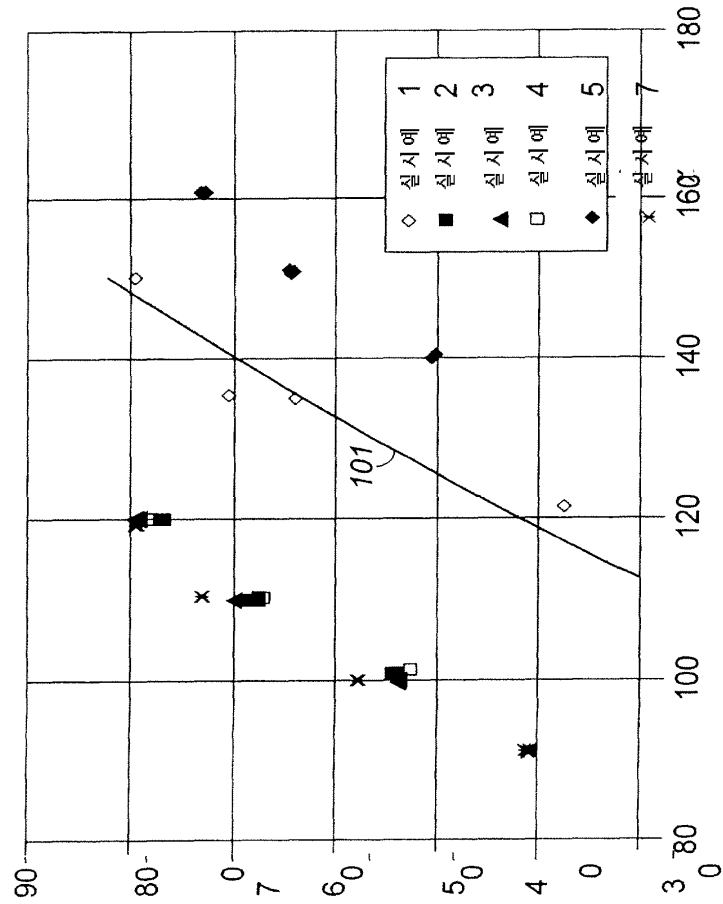
[0128] 도 6 및 7은 실시예 11 및 14~16에서 제조된 촉매에 대한 시험 결과를 나타낸다. 도 6에서, 실시예 14~16에서 제조된 촉매는 실시예 11에 대한 곡선(601)에 비해 높은 활성(즉, 소정 온도에서 보다 높은 DIPB 전환율)을 나타낸다. 도 7에서, 실시예 14~16에서 제조된 촉매는 또한 실시예 1에서 제조된 촉매에 대한 곡선(701)보다 우수한 생성물 순도(즉, 소정의 DIPB 전환율에서 NPB/쿠멘이 보다 낮음)를 나타낸다. 도 6 및 7에서, 실시예 16에 대한 데이터는 스팀 처리 및 산 추출 단계는 둘 모두가 생략되는 경우에도 우수한 성능이 달성될 수 있기 때문에 촉매 제조에서 필요하지 않음을 나타낸다. 또한, 도 6 및 7에서, 실시예 14에 대한 데이터는 산 추출 조건이 더욱 과도한 경우라도 실시예 15의 2 단계 산 추출 대신에 1 단계 스팀 처리 후 산 추출을 이용하여 월등한 활성 및 상용가능한 생성물 순도를 달성할 수 있음을 나타낸다.

- [0129] 실시예 18
- [0130] 실시예 16에서 제조된 촉매의 샘플은 앞서 기술한 바와 같이 실시예 17에서 기술된 방식으로 시험하였다. 시험 후, 사용된 촉매를 세라믹 디쉬에 위치시키고, 이를 머플로에 투입하였다. 흐름 공기를 상기 머플로에 통과시키면서, 상기 노의 온도를 분당 1℃(1.8°F)의 속도로 70℃(158°F)에서 550℃(1022°F)로 상승시키고, 550℃(1022°F)에서 6 시간 동안 유지시킨 후, 110℃(230°F)로 냉각시켰다. 재생된 촉매는 단위 셀 크기가 24.439Å이고, 절대 XRD 강도가 72.5이며, 골격 알루미늄이 92.6%이며, BET 표면적이 660 m²/g이다. 표 4는 재생된 촉매의 특성을 요약한다. 재생 후, 촉매를 실시예 17에서 기술된 방식으로 재차 시험하였다. 재생 전 및 후의 촉매는 활성(즉, 소정 온도에서 DIPB 전환율) 및 생성물 순도(즉, 소정 DIPB 전환율에서의 NPB/쿠멘)가 동일하였으며, 따라서 우수한 촉매 재생능을 나타낸다.
- [0131] 실시예 19
- [0132] 실시예 14에서 제조된 촉매의 샘플을 앞서 기술한 바와 같이 실시예 17에서 기술된 방식으로 시험하였다. 시험 후, 사용된 촉매를 실시예 18에서 기술된 방식으로 재생하였다. 재생 후, 상기 촉매를 실시예 17에서 기술한 방식으로 재차 시험하였다.
- [0133] 도 8 및 9는 재생 전('실시예 14'로 표시) 및 재생 후('실시예 19'로 표시)의 촉매에 대한 시험 결과를 그래프로 도시한다. 상기 결과는 재생 전 및 후의 촉매가 활성(즉, 소정 온도에서의 DIPB 전환율) 및 생성물 순도(즉, 소정 DIPB 전환율에서의 NPB/쿠멘)가 유사함(상기 둘 모두는 실시예 11 촉매에 대한 도 8, 9의 각각 곡선 (601), (701)보다 우수함)을 나타내며, 따라서, 우수한 촉매 재생능을 나타낸다.
- [0134] 상기 실시예는, 본원에서 개시된 공정에 의해 제조된 촉매에 기여하는 쿠멘 및 DEB 내지 EB로의 폴리-알킬레이트, 예컨대 DIPB 및 TIPB의 트랜스알킬화에서 높은 활성 및 생성물 순도의 이점을 나타낸다.
- [0135] 개시된 촉매는 금속 수소화 촉매 성분을 함유할 수 있지만, 이러한 성분은 요건이 아니다. 촉매의 중량을 기준으로, 상기 금속 수소화 촉매 성분은 상기 금속 성분의 개별적인 일산화물로서 계산하여 0.2 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만으로 존재할 수 있거나, 상기 촉매는 어떠한 금속 수소화 촉매 성분도 없을 수 있다. 존재하는 경우, 상기 금속 수소화 촉매 성분은 산화물, 황화물, 할로겐화물과 같은 화합물로서 최종 촉매 복합물 내에 존재하거나, 원소 금속 상태로 존재할 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 '금속 수소화 촉매 성분'은 상기 금속들의 이러한 다양한 화합물 형태를 포함한다. 상기 촉매 활성 금속은 제올라이트 결정의 외부 표면 상의 제올라이트 구성 성분 중 내부 흡착 영역, 즉, 공극 시스템 내에 함유되거나, 결합제, 희석제 또는 기타 구성 성분이 사용되었다면, 이들 성분에 부착되거나 또는 담지된다. 상기 금속을 임의의 방법에 의해 전체 조성물에 부여하여 고분산 상태를 얻게 될 수 있다. 적합한 방법 중에는 주입, 흡착, 양이온 교환 및 집중 혼합이 있다. 상기 금속은 구리, 은, 금, 티탄, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 망간, 아연, 바나듐 또는 IUPAC 8~10족 중의 임의의 원소, 특히, 백금, 팔라듐, 로듐, 코발트 및 니켈일 수 있다. 금속들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0136] 최종 촉매 조성물은 일반적인 결합제 구성 성분을 10~95 중량%, 바람직하게는 15~50 중량%의 양으로 함유할 수 있다. 상기 결합제는 일반적으로 무기 산화물 또는 이의 혼합물일 수 있다. 비결정질 및 결정질 둘 모두를 적용할 수 있다. 적합한 결합제의 예로는 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 점토, 지르코니아, 실리카-지르코니아 및 실리카-보리아가 있다. 알루미늄이 바람직한 결합제 물질이다.
- [0137] 쿠멘 제조에 있어서, 휘발물 불포함 기준으로 제올라이트 80 중량% 및 알루미늄 결합제 20 중량%로 제조된 최종 촉매는 하기 특성 중 바람직하게는 하나, 더욱 바람직하게는 둘 모두를 보유한다: (1) X 선 회절(XRD)에 의해 측정된 개질된 Y 제올라이트의 절대 강도는 바람직하게는 50 이상, 더욱 바람직하게는 60 이상임; 및 (2) 개질된 Y 제올라이트의 골격 알루미늄은 개질된 Y 제올라이트의 알루미늄의 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 70% 이상임. 하나 실시양태에서, 쿠멘 제조를 위한 최종 촉매는 XRD로 측정된 개질된 Y 제올라이트의 절대 강도와 상기 개질된 Y 제올라이트 중 알루미늄의 %골격 알루미늄의 곱이 4200 초과이다. 에틸벤젠 생성에 있어서, 최종 촉매는 하기 특징 중 바람직하게는 하나, 더욱 바람직하게는 둘 모두를 보유한다: (1) X 선 회절(XRD)에 의해 측정된 개질된 Y 제올라이트의 절대 강도는 바람직하게는 65 이상, 더욱 바람직하게는 75 이상임; 및 (2) 개질된 Y 제올라이트의 골격 알루미늄은 개질된 Y 제올라이트의 알루미늄의 바람직하게는 50% 이상, 더욱 바람직하게는 60% 이상임. 한 실시양태에서, 쿠멘 생성물을 위한 최종 촉매는 XRD로 측정된 개질된 Y 제올라이트의 절대 강도와 개질된 Y 제올라이트 중 알루미늄의 %골격 알루미늄의 곱이 4500 초과이다.
- [0138] 특정 실시양태만을 언급하였지만, 대체예 및 변형예가 상기 설명으로부터 당업자에게 명백하게 된다. 상기 및

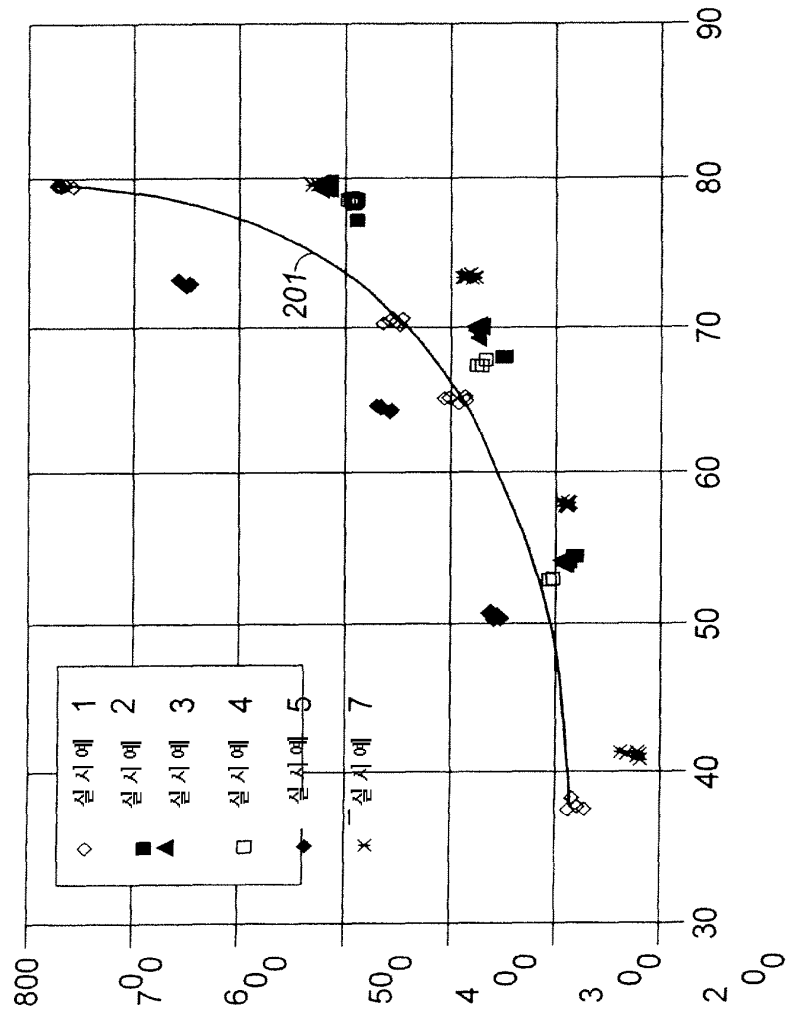
기타 대체예는 동등한 것으로 간주되며, 본 개시 및 첨부된 청구의 범위의 사상 및 범위 내에 있다.

도면

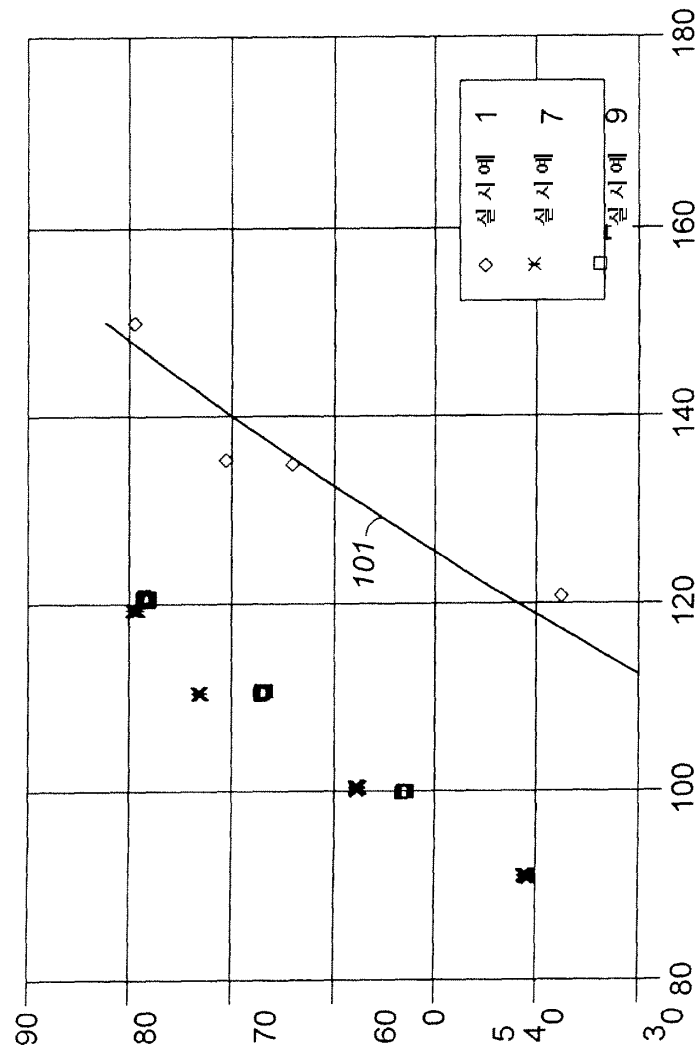
도면1



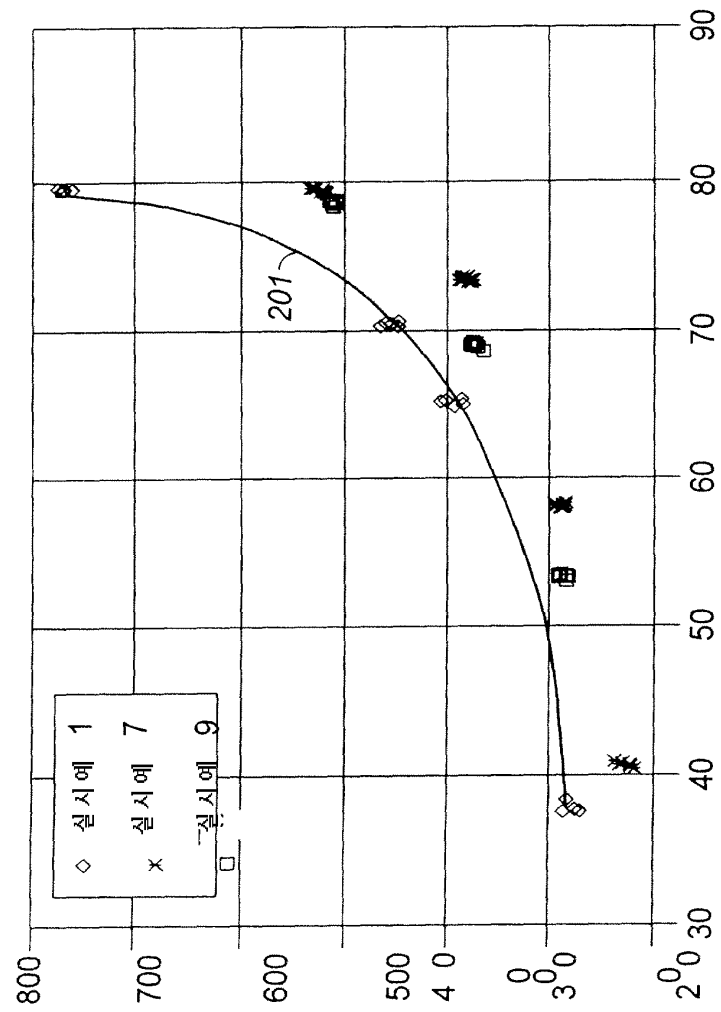
도면2



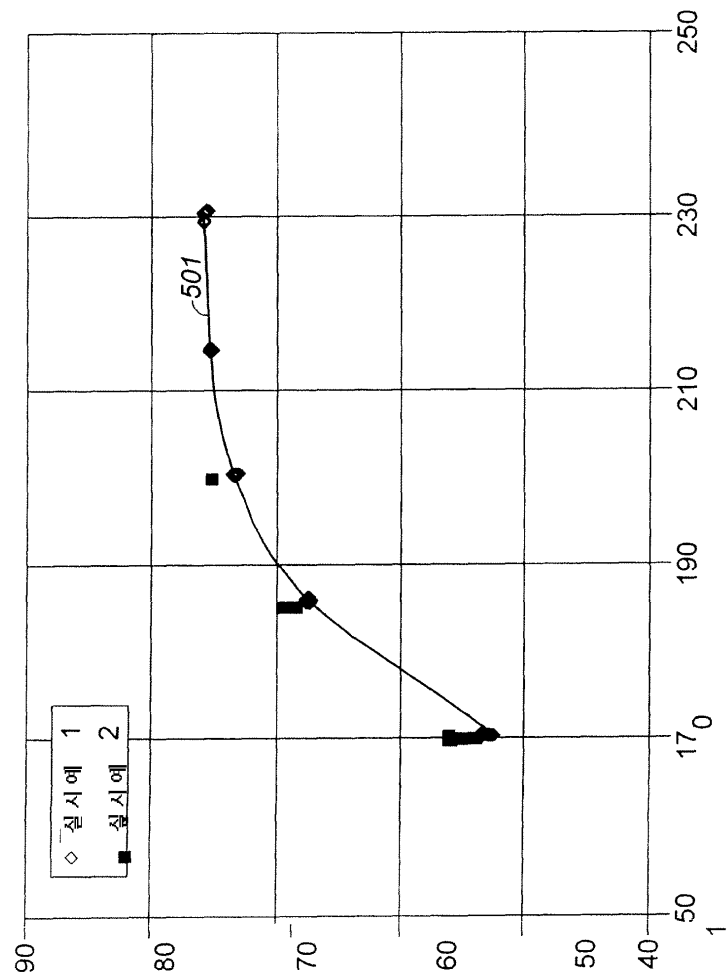
도면3



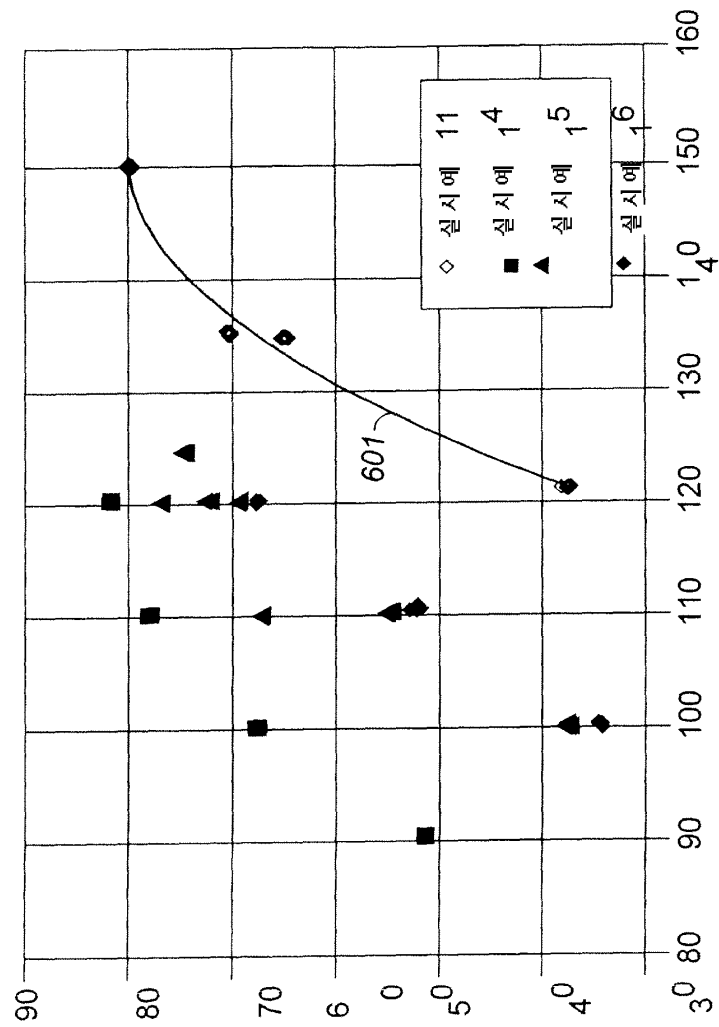
도면4



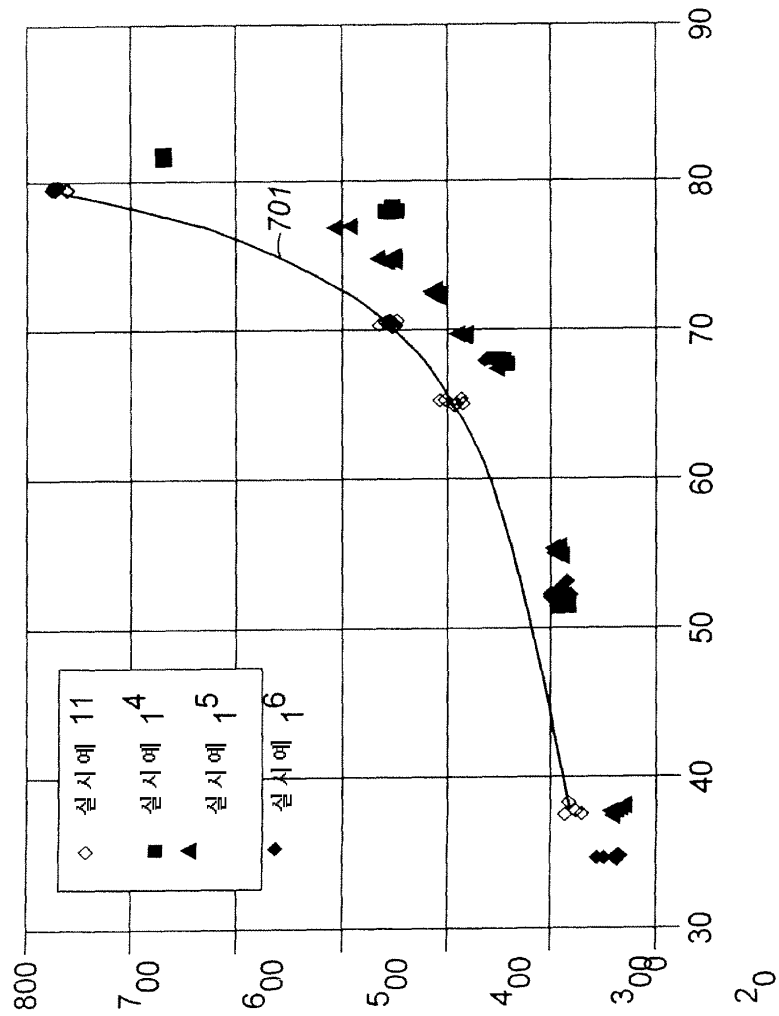
도면5



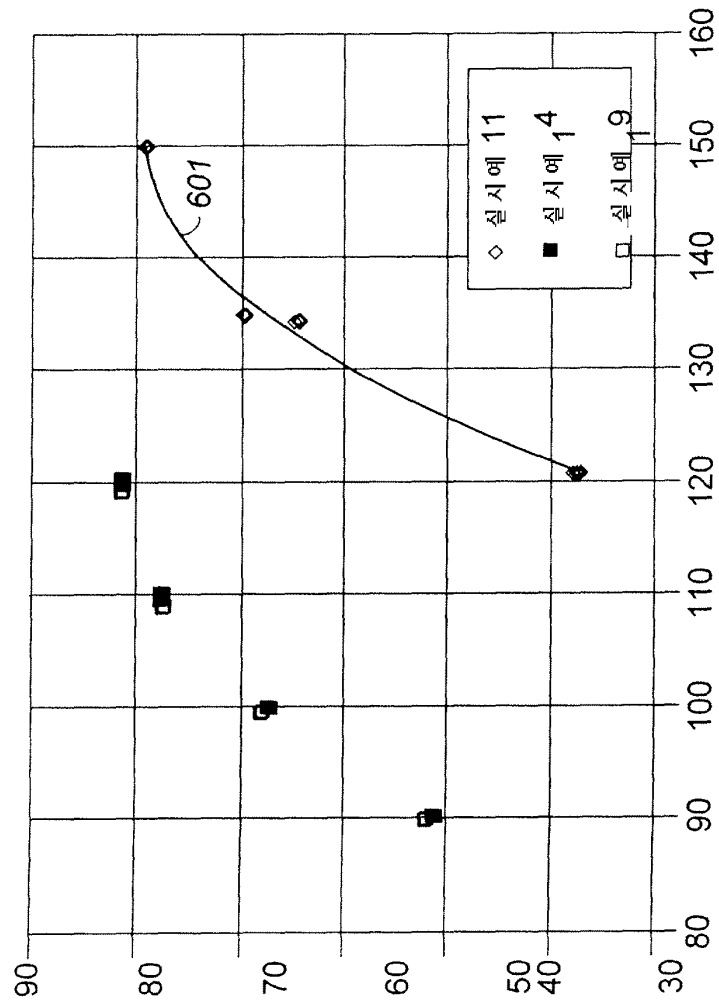
도면6



도면7



도면8



도면9

