



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0057230
(43) 공개일자 2017년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/02 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)
C10G 21/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/0279 (2013.01)
B01J 31/0247 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7003653
(22) 출원일자(국제) 2015년07월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년02월09일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2015/055228
(87) 국제공개번호 WO 2016/005952
국제공개일자 2016년01월14일
(30) 우선권주장
2280/MUM/2014 2014년07월11일 인도(IN)

(71) 출원인
릴라이언스 인더스트리즈 리미티드
인도 마하라슈트라주 뭄바이 400021 나리만 포인
트 222 메이커 챔버 4 서드 플로어
(72) 발명자
옴파라, 파라수비라
인도 마하라슈트라 400614, 나비 뭄바이, 씨디비
벨라푸르, 파르식 힐, 섹션-26/27, 안몰 하이츠,
플롯 150, 펜트 하우스 3호
라제, 비벅
인도 마하라슈트라 444409, 와심 디스트릭트, 와
심, 와라 자하기르 티큐, 프람하카르 라제 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박병창

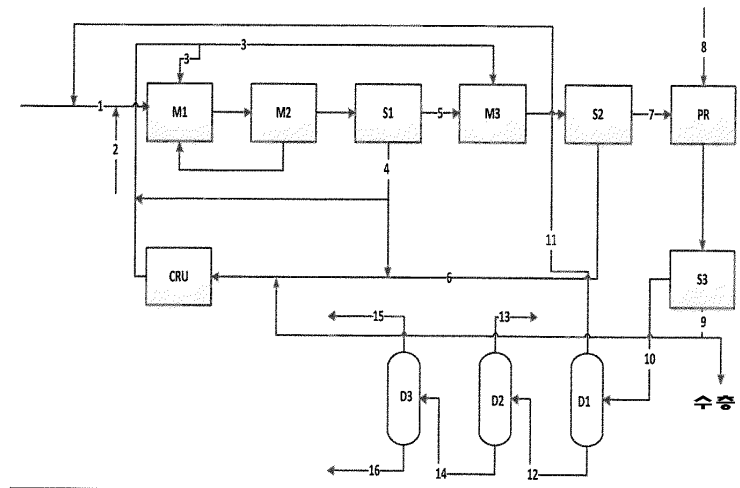
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 이온성 액체-용매 복합체, 이의 제조와 용도

(57) 요약

본 발명은 양이온과 음이온을 포함하는 이온성 액체-용매 복합체로서 용매의 존재하에 제조된다. 또한, 본 발명은 이온성 액체-용매 복합체를 이용한 이온성 액체-용매 복합체의 제조 방법과 선형 알킬 벤젠의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이온성 액체-용매 복합체의 다양한 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 31/0249 (2013.01)

B01J 37/04 (2013.01)

C10G 21/06 (2013.01)

B01J 2231/32 (2013.01)

C10G 2300/1088 (2013.01)

C10G 2300/1096 (2013.01)

C10G 2300/4006 (2013.01)

C10G 2300/4012 (2013.01)

(72) 발명자

아두리, 파반쿠마르

인도 마하라슈트라 421204 돔비발리, 니제, 카사
벨라 골드 파라바 시티, 막시마, 디 웡, 플랫 150
4호

두칸데, 비브후티

인도 마하라슈트라 400076 뭄바이, 포와이, 아이아
이티 메인 게이트, 4비 티란다즈 하우스 오피피,
나마라타 두칸데 내

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 I로 나타내는 이온성 액체-용매 복합체:

화학식 I

[UMiXj]S

여기서, [UMiXj]는 이온성 액체를 나타내고, S는 유기 용매를 나타내고,

여기서, U는 아미드, 포스핀 및 산화 포스핀으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양이온을 나타내고,

[MiXj]는 음이온을 나타내고, 여기서 M은 Al, Fe, Zn, Mn, Mg, Ge, Cu 및 Ni로 구성되는 군으로부터 선택되는 금속을 나타내고, X는 F, Cl, Br 및 I로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로젠을 나타내고, i와 j는 1 내지 6을 나타낸다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 아미드는 우레아 및 디메틸포름아미드로부터 선택되고, 바람직하게는 우레아인 이온성 액체-용매 복합체.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 용매는 벤젠, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 에탄올, 아세트산, 아세톤, 아세토니트릴, 부탄올, t-부틸 알콜, 사염화탄소, 클로로벤젠, 클로로포름, 시클로헥산, 1,2-디클로로에탄, 헵탄, 헥산, 메탄올, 염화 메틸렌, 니트로메탄, 펜탄, 프로판올 및 자일렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 이온성 액체-용매 복합체.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 용매는 벤젠 또는 톨루엔인 이온성 액체-용매 복합체.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 용매는 [UMiXj]와 클래스레이트를 형성하는 이온성 액체-용매 복합체.

청구항 6

제 1항에 있어서, [UMiXj]S는 [우레아-AlCl₃]-벤젠인 이온성 액체-용매 복합체.

청구항 7

a. N₂ 분위기에서 양이온으로 충전된 플라스크에 유기 용매를 가하고, 10분 내지 50분간 반응 혼합물을 교반하는 단계와,

b. 약 10 내지 40℃의 온도로 유지한 수탕에 플라스크를 침지하고 10분 내지 50분간 반응 혼합물을 서서히 교반하면서 음이온을 가하는 단계와,

c. 반응 혼합물을 약 2 내지 6시간 교반하여 이온성 액체-용매 복합체를 수득하는 단계를 포함하는 이온성 액체-용매 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, a 단계와 b 단계의 교반은 약 30분간 수행되고, c 단계의 교반은 약 2 내지 3시간 동안 수행되는 방법.

청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 용매는 [UMiXj]와 함께 클래스레이트를 형성하는 방법.

청구항 10

제 7항에 있어서, 가열을 포함하지 않는 방법.

청구항 11

제 1항에 따른 이온성 액체-용매 복합체의 존재하에 반응을 촉진하는 단계를 포함하는 반응의 수행 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 반응은 화학 또는 생물학적 반응인 방법.

청구항 13

- 벤젠을 올레핀 공급 원료와 접촉시켜 프리믹스 원료 또는 탄화수소층을 수득하는 단계와,
- a 단계의 프리믹스 원료 또는 탄화수소층과 청구항 1항의 이온성 액체-용매 복합체를 혼합하여 탄화수소층과 이온성 액체-용매 복합체층을 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계와,
- b 단계의 반응 혼합물을 가공하여 선형 알킬 벤젠을 수득하는 단계를 포함하는 선형 알킬 벤젠 (LAB)의 제조 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 올레핀 공급 원료는 올레핀 또는 올레핀의 혼합물 또는 올레핀과 파라핀의 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 15

제 13항에 있어서, 상기 올레핀 또는 파라핀은 탄소 원자수가 약 2 내지 50이고, 바람직하게는 약 8 내지 15인 방법.

청구항 16

제 13항에 있어서, b) 단계의 혼합은 약 5℃ 내지 150℃, 바람직하게는 약 30 내지 800℃의 온도와 약 1 내지 10 atm, 바람직하게는 약 1 내지 5 atm의 상압의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 17

제 13항에 있어서, 올레핀에 대한 벤젠의 몰비는 약 1:1 내지 15:1이고, 바람직하게는 2:1 내지 8:1인 방법.

청구항 18

제 13항에 있어서, c 단계의 가공은 이온성 액체-용매 복합체층으로부터 탄화수소층을 분리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 분리된 탄화수소층의 산을 제거하고, 이온성 액체-용매 복합체층을 수거하여 재사용 또는 회수하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 산이 제거된 탄화수소층을 분별 증류하고 순 선형 알킬 벤젠 (LAB)을 수득하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 산 제거는 물 세척, NaOH 세척, 원심분리, 알루미나 처리, 정화기의 산 제거 및 이

의 조합으로부터 선택되는 방법에 의해 수행되고, 상기 정화기는 교반 용기, 원심분리기, 알루미늄아 증진판 및 이의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 화학 분야에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은 이온성 액체-용매 복합체에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 이온성 액체-용매 복합체의 제조와, 화학 및 생물학적 반응, 전기 배터리 또는 전지, 오염수 처리, 기체 정화 및 촉매, 용매 등에 제한되지 않는 그것의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이온성 액체-용매 복합체를 이용한 선형 알킬 벤젠 (LAB)의 제조에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 염은 산과 염기의 중화반응에서 발생하는 이온 (결합) 화합물이다. 염은 관련되는 수의 양이온 (양전하로 하전된 이온)과 음이온 (음전하로 하전된 이온)으로 구성되어, 생성물은 (순 전하 없이) 전기적으로 중성이 된다. 이러한 성분 이온은 무기물이거나 유기물일 수 있고, 염은 그 전체가 단원자 또는 다원자일 수 있다. 염은 고상이나 액상일 수 있고, 액상인 염은 이온성 액체로서 알려져 있다.

[0004] 이온성 액체는 그 전체가 이온으로 구성되거나, 양이온과 음이온의 조합으로 구성되는 액체이다. 소위 "저온" 이온성 액체는 일반적으로 녹는점이 100°C 미만이고, 종종 실온보다도 낮은 유기염을 말한다. 이온성 액체는 예컨대 이량체화, 올리고머화, 아세틸화, 복분해 및 공중합 반응뿐만 아니라 알킬화 및 중합 반응에서 촉매와 용매로 적합하다.

[0005] 종래에는 이러한 반응은 선행 기술에서 이용될 수 있는 다양한 촉매를 이용하여 이루어졌다. 예를 들면, 세정제 제조에 매우 중요한 원료인 알킬벤젠은 벤젠과 올레핀을 반응시켜 알킬벤젠을 제조하는 공정으로 벤젠을 알킬화하여 제조된다. 알킬화 조건은 염화 알루미늄, 삼불화 붕소, 황산, 불화수소산, 인산 등 동종 또는 이종의 알킬화 촉매의 존재와 제올라이트 촉매와 가운을 포함한다.

[0006] 이러한 알킬화 반응을 위한 많은 상업 시설은 산 촉매로서 불화수소 (HF)를 이용한다. 그러나, HF계 공정은 안전성, 유독성, 휘발성, 부식성, 폐기물 처리 및 번거로운 산 회수 및 정화와 관련된 작업상의 문제가 있다. 최근, UOP Detal 등 고상 산 촉매는 HF의 대체물로서 개발되었다. 그러나, 이러한 고상 산 촉매 기술은 HF 계 기술 제조 설비에 적용될 수 없었다. 선행 기술에서 연구된 선형 알킬 벤젠의 제조를 위한 HF 대체물은 이온성 액체이다.

[0007] 조성물 측면에서, 보고된 이온성 액체의 한 부류는 저온에서 녹고 촉매, 용매 및 전해질로서 유용한 용융염 조성물이다. 이와 같은 조성물은 성분의 각 용융점 이하의 온도에서 액체인 성분들의 혼합물이다.

[0008] 이온성 액체는 그 전체 구성이 양이온과 음이온의 조합으로서 이온을 포함하는 액체로 정의될 수 있다. 가장 일반적인 이온성 액체는 유기계 양이온과, 무기계 또는 유기계 음이온으로 제조되는 액체이다. 가장 일반적인 유기 양이온은 암모늄 양이온이지만, 포스포늄 양이온과 실포늄 양이온도 자주 사용된다. 피리디늄과 이미다졸리움의 이온성 액체는 가장 일반적으로 사용되는 양이온일 것이다. 음이온은 BF_4^- , PF_6^- , Al_2Cl_7^- 와 Al_2Br_7^- 등 할로알루미늄에이트, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, 알킬 설페이트 (RSO_3^-), 카르복실레이트 (RCO_2^-)와 여러 기타물질을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 촉매로서 가장 유리한 이온성 액체는 암모늄 할라이드와 루이스산 (AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , FeCl_3 등)에서 유래하는 이온성 액체이다. 클로로알루미늄에이트 이온성 액체는 가장 일반적으로 사용되는 이온성 액체 촉매 시스템일 것이다.

[0009] WO/2011/064556은 1몰의 AlX_3 (여기서, X는 Cl, Br, 또는 F일 수 있다)와 1몰 또는 2몰의 $\text{R}^1\text{-C(O)-N(R}^2\text{)}(\text{R})$ (여기서, R^1 내지 R^3 은 알킬, 아릴 또는 치환된 알킬 및 아릴일 수 있다)을 접촉시켜 100°C 이하의 녹는점을 갖는 혼합물을 형성하는 것을 개시하고 있다. 이러한 혼합물은 금속 알루미늄을 제조하는 혼합물의 전기 환원 반응에 이용될 수 있다. 이는 3몰의 아마이드를 이용한 AlX_3 의 고체 형성도 개시한다. 그러나, AlX_3 을 이용한 그 복합체의 추가적인 반응을 제시하지 않는다. 또한, 이러한 혼합물은 녹는점이 100°C 이하인 우수한 혼합물을 형성

하기 위해서 가열이 필요할 수 있다.

- [0010] US 8,518,298은 녹는점이 50℃ 이하인 혼합물의 형성을 개시하는데, 혼합물은 (A) 1 몰당량의 화학식 I (Mn⁺)(X⁻)_n의 염 또는 이의 수화물과, (B) (i) X⁻ 음이온과 수소 결합을 형성할 수 있는 수소 원자와 (ii) Mn⁺ 금속 이온과 배위 결합을 형성할 수 있는 O, S, N 및 P로 구성되는 군으로부터 선택되는 이종원자를 갖는 하나 이상의 비하전 유기 화합물을 포함하는 1 내지 8 몰당량의 복합화제의 반응에 의해 형성되고, 반응은 외부 용매 없이 수행된다. 여기서, M은 Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Ti, Pb, Cd, Hg 및 Y로 구성되는 군으로부터 선택되는 금속 원자이고, X는 할로겐화물, 질산염 및 아세트산염으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 음이온이다. A와 B의 비는 1:8이다. 그러나, (Mn⁺)(X⁻)_n와의 추가적인 부가 반응에 대한 기재는 없다.
- [0011] 금속 이온에 배위할 수 있는 거대한 유기 양이온과 음이온으로부터 이온성 액체를 형성하는 것은 본 기술 분야에 알려져 있다. 또한, 가열에 의해 부가물/이온성 액체를 형성하기 위해 루이스 염기에 루이스 산을 첨가하는 것은 본 기술 분야에 알려져 있다.
- [0012] Xuewen 등 (Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14, 289-293)은 1-옥타데센을 이용한 벤젠의 알킬화 촉매로서 이온성 액체 [bmim]Cl/[FeCl₃]를 개시한다. 마찬가지로, ZHU 등 (Bulletin of the Catalysis Society of India, 2007, 6, 83-89)은 알켄과 알칸의 혼합물을 이용한 벤젠의 알킬화를 위한 클로로알루미늄에이트 이온성 액체의 용도를 개시한다.
- [0013] 미국 특허 제 7285698호는 촉매로서 복합 이온성 액체를 이용한 이소부탄과 C4 올레핀의 알킬화 방법을 개시한다. 상기 이온성 액체는 알킬 함유 아민 또는 피리딘의 하이드로할라이드인 양이온과, 알루미늄 할라이드와, 구리, 철, 아연, 니켈, 코발트, 몰리브덴 또는 백금의 할라이드 또는 황산염 또는 질산염의 혼합물인 음이온으로 구성된다.
- [0014] 상술한 보고된 이온성 액체와 방법 모두는 이온성 액체의 고 점도로 인한 많은 문제가 있다. 또한, 금속염에 루이스 염기를 부가하는 것만으로 이온성 액체를 제조하는 경우에 가열이 필요하다. 가장 중요한 것은 이러한 반응을 수행하는 데 있어 선행 기술의 이온성 액체는 다량이 필요하다는 것이다. 본 발명은 이온성 액체와 복합체를 형성하는 용매 존재하에 이온성 액체를 합성하는 이온성 액체-용매 복합체를 개시함으로써 본 선행 기술의 한계를 극복하고, 점도가 매우 낮고, 공정 중에 가열이 필요없고, 수명이 길고, 반응에 최소량의 촉매 (이온성 액체)가 필요한 점에 제한되지 않는 장점이 있다.
- [0015] 또한, 본 발명은 안전한 동종 산 촉매를 이용하여 생분해성이 향상된 선형 알킬벤젠을 제조하기 위한 개선된 벤젠의 알킬화 방법을 제공하고, 변형이 최소화되거나 없는 HF계 제조 설비에 적용될 수 있다. 본 공정에 이용될 수 있는 이온성 액체는 선형 알킬 벤젠의 알킬화에 필요한 시간뿐만 아니라 비용도 줄일 수 있어, 알킬화 공정을 보다 빠르고 저렴하게 수행할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 이온성 액체-용매 복합체에 관한 것이고, 복합체의 용매는 유기 용매지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

- [0017] 일 실시예에 있어서, 본 발명의 이온성 액체-용매 복합체는 촉매 반응에 이용되어, 이온성 액체-용매 복합체는 반응을 수행하는 데 필요한 이온성 액체 (촉매)의 양을 최소화할 수 있다.
- [0018] 다른 실시예에 있어서, 본 발명은 이온성 액체-용매 복합체를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 이온성 액체의 제조 중에 용매를 첨가한다. 본 발명의 예시적인 실시예에 있어서, 이온성 액체를 제조하면서 용매를 첨가하므로, 이온성 액체를 형성하기 위해 가열할 필요가 없다. 이렇게 제조된 이온성 액체-용매 복합체는 점도가 매우 낮고, 이온성 액체의 수송성을 향상시킴으로써, 다양한 촉매 반응 공정에서 저장할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 이온성 액체-용매 복합체는 화학 및 생물학적 반응, 전기 배터리 또는 전지, 오염수 처리, 기체 정화 및 촉매, 용매 등에 제한되지 않는 용도에 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0020] 이제부터, 본 발명을 쉽게 이해하고 실행할 수 있도록 첨부한 도면을 참조하여 실시예를 설명하고자 한다. 후술하는 상세한 설명과 함께 도면은 본 명세서에 편입되어 그 일부를 구성하고 본 발명에 따라 실시예를 더욱 상세하게 설명하고 다양한 원리와 이점을 설명하는 역할을 한다.

도 1은 올레핀을 이용한 벤젠의 알킬화 공정 중 단위 조작 (unit operation)을 나타내는 흐름도이다. 여기서, (M1)은 제 1 혼합기를 나타내고, (M2)는 제 2 혼합기를 나타내고, (S1)은 제 1 침강기를 나타내고, (M3)은 제 3 혼합기를 나타내고, (S2)는 제 2 침강기를 나타내고, (PR)은 산 잔사를 제거하기 위한 교반 용기 또는 원심분리기 또는 알루미늄 충전관일 수 있는 정화기를 나타내고, (D1)은 제 1 분별증류관을 나타내고, (D2)는 제 2 분별증류관을 나타내고, (D3)은 제 3 분별증류관을 나타내고, (CRU)는 촉매 회수 유닛을 나타낸다.

도 2는 액체 클래스레이트의 형성에 관한 NMR 연구로서, 클래스레이트 형성 후 벤젠 프로톤은 업 필드 (up field, 6.614 내지 4.892 ppm)로 이동하는 것을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 명세서에서 사용된 용어인 "이온성 액체", "우레아계 이온성 액체", 및 "촉매"는 달리 언급되지 않는 한, 본 발명에서 호환하여 사용되었다.

[0022] 본 발명은 이온성 액체-용매 복합체에 관한 것이고, 이온성 액체는 유기 용매와 함께 복합체에 양이온과 음이온을 포함한다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 본 발명은 화학식 I로 나타내는 이온성 액체-용매 복합체에 관한 것이다.

[0024] 화학식 I

[0025] $[UMiXj]S$

[0026] 여기서, $[UMiXj]$ 는 이온성 액체를 나타내고, S는 유기 용매를 나타내고,

[0027] 여기서, U는 아미드, 포스핀 및 산화 포스핀으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양이온을 나타내고,

[0028] $[MiXj]$ 는 음이온을 나타내고, 여기서 M은 Al, Fe, Zn, Mn, Mg, Ge, Cu 및 Ni로 구성되는 군으로부터 선택되는 금속을 나타내고, X는 F, Cl, Br 및 I로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로젠을 나타내고, i와 j는 1 내지 6을 나타낸다.

[0029] 본 발명의 예시적인 실시예에 있어서, 아미드는 우레아 및 디메틸포름아미드로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0030] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 아미드는 우레아이다.

[0031] 본 발명의 다른 예시적인 실시예에 있어서, 포스핀은 트리페닐포스핀이다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 용매는 벤젠, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 에탄올, 아세트산, 아세톤, 아세토니트릴, 부탄올, t-부틸 알콜, 사염화탄소, 클로로벤젠, 클로로포름, 시클로헥산, 1,2-디클로로에탄, 헵탄, 헥산, 메탄올, 염화 메틸렌, 니트로메탄, 펜탄, 프로판올 및 자일렌으로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0033] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 용매는 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 시클로헥산 및 자일렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 방향족 용매이다.

[0034] 본 발명의 예시적인 실시예에 있어서, 용매는 벤젠 또는 톨루엔이다.

[0035] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 용매는 벤젠이다.

[0036] 본 발명의 비제한적인 실시예에 있어서, 용매는 이온성 액체 $[UMiXj]$ 와 함께 킬레이트를 형성한다.

[0037] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 이온성 액체-용매 복합체 $[UMiXj]S$ 는 [우레아- $AlCl_3$]-벤젠이다.

[0038] 다른 실시예에 있어서, 본 발명의 이온성 액체 용매 복합체는 반응을 수행하는 촉매로서 필요한 이온성 액체 $[UMiXj]$ 의 양을 최소화한다.

[0039] 또한, 본 발명은 화학식 I의 이온성 액체-용매 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

- [0040] 화학식 I
- [0041] [UMiXj]S
- [0042] 여기서, [UMiXj]는 이온성 액체를 나타내고, S는 유기 용매를 나타내며,
- [0043] 여기서, U는 아미드, 포스핀, 산화 포스핀 및 우레아로 구성되는 군으로부터 선택되는 양이온을 나타내고,
- [0044] [MiXj]는 음이온을 나타내고, 여기서 M은 Al, Fe, Zn, Mn, Mg, Ge, Cu 및 Ni로 구성되는 군으로부터 선택되는 금속을 나타내고, X는 F, Cl, Br 및 I로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로젠을 나타내고, i와 j는 1 내지 6을 나타낸다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 이온성 액체-용매 복합체의 제조 방법은
- [0046] a. N₂ 분위기에서 양이온으로 충전된 플라스크에 유기 용매를 가하고, 10분 내지 50분간 반응 혼합물을 교반하는 단계와, aaaaa
- [0047] b. 약 10 내지 40℃의 온도로 유지한 수탕에 플라스크를 침지하고 10분 내지 50분간 반응 혼합물을 서서히 교반하면서 음이온을 가하는 단계와,
- [0048] c. 반응 혼합물을 약 2 내지 6시간 교반하여 이온성 액체-용매 복합체를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0049] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, a 단계와 b 단계의 교반은 약 30분간 수행되고, c 단계의 교반은 약 2 내지 3시간 동안 수행되고, 온도는 약 15 내지 200℃ 범위인 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 용매는 [UMiXj]와 함께 클래스레이트를 형성한다.
- [0051] 비제한적인 실시예에 있어서, 용매는 에틸 아세테이트, 벤젠, 톨루엔, 에탄올, 아세트산, 아세톤, 아세토니트릴, 부탄올, t-부틸 알콜, 사염화탄소, 클로로벤젠, 클로로포름, 시클로헥산, 1,2-디클로로에탄, 헵탄, 헥산, 메탄올, 염화 메틸렌, 니트로메탄, 펜탄, 프로판올 및 자일렌을 포함하지만 이에 제한되지 않는 유기 용매이다.
- [0052] 본 발명의 예시적인 실시예에 있어서, 용매는 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 시클로헥산 및 자일렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 방향족 용매이다.
- [0053] 바람직한 실시예에 있어서, 용매는 벤젠 또는 톨루엔이고, 바람직하게는 벤젠이다.
- [0054] 본 발명의 비제한적인 실시예에 있어서, 용매는 이온성 액체의 제조 중에 첨가된다.
- [0055] 본 발명의 비제한적인 실시예에 있어서, 이온성 액체를 제조하면서 용매를 첨가하면 이온성 액체를 형성하는 데 가열이 필요 없다는 장점이 있다.
- [0056] 본 발명의 비제한적인 실시예에 있어서, 이온성 액체를 제조하면서 용매/벤젠을 첨가하면 이온성 액체에 더 많은 용매를 수용할 수 있다.
- [0057] 다른 실시예에 있어서, 이온성 액체 용매 복합체의 제조시 시약 첨가의 특정 순서는 반응에 필요한 촉매량을 최소화하는 역할을 한다.
- [0058] 다른 실시예에 있어서, 이온성 액체 용매 복합체의 제조시 시약 첨가의 특정 순서는 이온성 액체-용매 복합체의 점도를 낮추는 역할을 한다.
- [0059] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 이온성 액체를 0% 벤젠 (즉, 벤젠 없음)으로 제조한 후에 벤젠으로 희석하면, 이는 40 중량%의 벤젠만을 포함할 수 있다. 그러나, 이온성 액체의 제조에 벤젠을 이용하면, 이는 70% 이하의 벤젠을 포함할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 이온성 액체 용매 복합체 제조 방법은 반응 중에 이온성 액체가 용매를 수용할 수 있는 특성에 영향을 미치므로, 제조 후가 아닌 제조 중에 용매를 첨가해야 한다.
- [0060] 본 발명의 비제한적인 실시예에 있어서, 이온성 액체-용매 복합체는 다양한 클로로알루미늄에이트와 용매의 진한 공융 혼합물(deep eutectic mixture)로 구성된다.
- [0061] 본 발명의 비제한적인 실시예에 있어서, 유기 용매 존재하에 양이온은 음이온과 복합되어 공융 복합체 [U-MiXj]-유기 용매를 형성한다.
- [0062] 예시적인 실시예에 있어서, 우레아는 벤젠 존재하에 AlCl₃와 복합화하여, 공융 복합체 [U-AlCl₃]-벤젠을 형성한다. 마찬가지로, 우레아는 다양한 금속 할로젠화물과 복합화하여, 유기 용매 존재하에 진한 공융 용매를 형성한다.

다.

- [0063] 본 발명의 비제한적인 실시예에 있어서, 이온성 액체-용매 복합체는 점도가 매우 낮다.
- [0064] 본 발명의 비제한적인 실시예에 있어서, 이온성 액체-용매 복합체는 수명이 길고 매우 안정하다.
- [0065] 본 발명의 비제한적인 실시예에 있어서, 이온성 액체-용매 복합체는 화학 및 생물학적 반응, 전기 배터리 또는 전지, 오염수 처리, 기체 정화 및 촉매, 용매 등에 제한되지 않는 용도로서 이용된다.
- [0066] 본 발명의 비제한적인 실시예에 있어서, 이온성 액체-용매 복합체는 알킬화, 알킬교환, 아실화, 알킬-술포화, 중합, 이량체화, 올리고머화, 이성체화, 아세틸화, 복분해, 딜스-알더 (Diels-Alder) 반응, 고리 협동 (pericyclic) 및 공중합 반응을 포함하지만, 이에 제한되지 않는 촉매 화학 반응에 적용된다. 따라서, 이온성 액체-용매 복합체는 다양한 반응에 촉매로서 이용된다.
- [0067] 본 발명의 비제한적인 실시예에 있어서, 이온성 액체-용매 복합체는 프리델-크래프트스 (Friedel crafts) 반응을 포함하지만, 이에 제한되지 않는 촉매 화학 반응에 적용된다.
- [0068] 또한, 본 발명은 이온성 액체-용매 복합체의 존재하에 반응을 촉진하는 단계를 포함하는 반응 수행 방법에 관한 것이다.
- [0069] 일 실시예에 있어서, 본 발명은 방향족 화합물의 알킬화 방법에 관한 것이다.
- [0070] 일 실시예에 있어서, 본 발명의 방법으로 알킬화되는 방향족 화합물은 벤젠 또는 톨루엔, 클로로벤젠, 에틸 벤젠, 자일렌, 큐멘, 기타 단일 및 다중 저 알킬 벤젠 등 치환된 벤젠, 또는 탄소 원자수가 약 2 내지 50인 올레핀 또는 올레핀의 혼합물과 탄소 원자수가 약 2 내지 50인 다중 방향족 탄화수소를 포함하지만, 이에 제한되지 않는 방향족 탄화수소 또는 치환된 방향족 탄화수소이다.
- [0071] 다른 실시예에 있어서, 알킬화되는 방향족 화합물은 벤젠 또는 벤젠의 유도체이고, 바람직하게는 벤젠이다.
- [0072] 일 실시예에 있어서, 방향족 화합물의 알킬화를 위한 촉매 (이온성 액체)는 일반식 [UMiXi]을 갖는 강한 루이스 산계 이온성 액체이다.
- [0073] [UMiXi]
- [0074] 여기서, U는 아미드, 포스핀 및 산화 포스핀으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양이온을 나타내고, [MiXj]는 음이온을 나타내고, 여기서 M은 Al, Fe, Zn, Mn, Mg, Ge, Cu 및 Ni로 구성되는 군으로부터 선택되는 금속을 나타내고, X는 F, Cl, Br 및 I로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로젠을 나타내고, i와 j는 1 내지 6을 나타낸다.
- [0075] 또한, 본 발명은
- [0076] a. 벤젠을 올레핀 공급 원료와 접촉하여 프리믹스 원료 또는 탄화수소층을 수득하는 단계와,
- [0077] b. a 단계의 프리믹스 원료 또는 탄화수소층과 청구항 1항의 이온성 액체-용매 복합체를 혼합하여 탄화수소층과 이온성 액체-용매 복합체층을 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계와,
- [0078] c. b 단계의 반응 혼합물을 가공하여 선형 알킬 벤젠을 수득하는 단계를 포함하는 선형 알킬 벤젠 (LAB)의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0079] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 올레핀 공급 원료는 올레핀 또는 올레핀의 혼합물 또는 올레핀과 파라핀의 혼합물을 포함한다.
- [0080] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 올레핀 또는 파라핀은 탄소 원자수가 약 2 내지 50이고, 바람직하게는 약 8 내지 15이다.
- [0081] 본 발명의 일 실시예에 있어서, b) 단계의 혼합은 약 5℃ 내지 150℃, 바람직하게는 약 30 내지 800℃의 온도와 약 1 내지 10 atm, 바람직하게는 약 1 내지 5 atm의 상압의 압력에서 수행된다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 올레핀에 대한 벤젠의 몰비는 약 1:1 내지 15:1이고, 바람직하게는 2:1 내지 8:1이다.
- [0083] 본 발명의 일 실시예에 있어서, c 단계의 가공은 이온성 액체-용매 복합체층으로부터 탄화수소층을 분리하는 단계를 포함한다.

- [0084] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본 방법은 분리된 탄화수소층의 산을 제거하고, 이온성 액체-용매 복합체층을 재사용하거나 회수하는 단계를 더 포함한다.
- [0085] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본 방법은 분리된 탄화수소층의 산을 제거하고, 이온성 액체-용매 복합체층은 촉매 회수 유닛으로 이송하는 단계를 더 포함한다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본 방법은 산이 제거된 탄화수소층을 분별 증류하고 순 선형 알킬 벤젠 (LAB)을 수득하는 단계를 더 포함한다.
- [0087] 다른 실시예에 있어서, 알킬화 반응에 이용되는 올레핀은 탄소 원자수가 2 내지 50이고, 바람직하게는 약 8 내지 15이다. 올레핀은 알파, 선형, 직쇄형 사슬 또는 분지형 사슬 올레핀이다. 올레핀 공급 원료는 올레핀만으로 이루어지거나, 둘 이상의 올레핀의 혼합물 또는 올레핀과 파라핀의 혼합물이다. 올레핀과 파라핀의 혼합물에서, 공급 원료는 단일 올레핀과 단일 파라핀, 또는 단일 올레핀과 둘 이상의 파라핀의 혼합물, 또는 둘 이상의 올레핀과 단일 파라핀의 혼합물, 또는 둘 이상의 올레핀과 둘 이상의 파라핀의 혼합물이다. 이용된 파라핀은 탄소 원자수가 약 2 내지 50이고, 바람직하게는 약 8 내지 15이다.
- [0088] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 촉매 반응의 촉매로 이용되는 이온성 액체는 이온성 액체 용매 복합체의 형태이고, 이온성 액체와 복합체를 형성하는 용매는 알킬화되는 것과 동일한 용매/방향족 화합물이다.
- [0089] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본 제조 방법은 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 또는 치환된 방향족 탄화수소를 포함하는 공정 스트림과, 탄소 원자수가 약 2 내지 50인 올레핀과 단일 파라핀을 포함하거나, 단일 올레핀과 둘 이상의 파라핀의 혼합물을 포함하거나, 둘 이상의 올레핀의 혼합물과 단일 파라핀을 포함하거나, 둘 이상의 올레핀과 탄소 원자수가 2 내지 50인, 바람직하게는 약 8 내지 약 15인 둘 이상의 파라핀의 혼합물을 포함하는 공정 스트림과, 약 5℃ 내지 150℃의 온도와 약 50 atm의 상압의 압력에서 교반된 반응기에 이온성 액체 용매 복합체를 포함하는 촉매 스트림을 포함한다. 올레핀에 대한 방향족 화합물의 몰비는 약 1:1 내지 15:1이고, 바람직하게는 2:1 내지 8:1일 수 있다.
- [0090] 다른 실시예에 있어서, 반응 후 침강시켜 얻은 탄화수소층은 물/NaOH 세척 또는 원심분리 또는 알루미늄 처리기 또는 정화 장치(PR)의 산 스트리퍼에 의해 산 제거된다. 그 후, 산 제거된 층은 증류하여 알킬화물을 제거한다. 반응 후 수득한 촉매층 (이온성 액체-용매 복합체층)은 그 자체로 재순환되거나, 재생성 후 재순환된다.
- [0091] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 혼합과 분리는 적어도 하나의 혼합기/하나의 침강기를 각각 사용하여 수행된다.
- [0092] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 혼합과 분리는 교대로 배치거나 임의로 조합된 일련의 혼합기/침강기를 사용하여 수행된다.
- [0093] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 혼합기는 교반 용기, 플러그 플로우 반응기, 정적 혼합기, 분사 혼합기, 펌프 혼합기와 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0094] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 침강기는 수평 또는 수직 중력 침강 용기이고, 침강은
- [0095] 수평 또는 수직 침강기로 구성되는 군으로부터 선택되는 일련의 침강기를 이용한 단일 단계 침강 또는 다단계 침강으로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0096] 다른 실시예에 있어서, 하나의 혼합기 M1와 하나의 침강기의 조합, 또는 두 개의 혼합기 M1 및 M2와 두 개의 침강기의 조합, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0097] 다른 실시예에 있어서, 필요한 경우, M1과 M2 사이에 선택적으로 다른 침강기가 포함될 수도 있다.
- [0098] 다른 실시예에 있어서, 정화기는 미량의 산을 제거하기 위해 교반 용기, 원심분리기, 알루미늄 충전관 또는 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, LAB 제조 방법은 소량의 촉매 즉, 이온성 액체가 필요하다.
- [0099] 일 실시예에 있어서, 액체 클래스레이트 화합물은 국부적 케이지 구조를 형성할 수 있도록 양이온-음이온 충전 상호작용을 충분한 정도로 분리하는 방향족 분자, 즉 벤젠과 이온성 액체 (이온성 고체) 이온 사이의 상호작용에 의해 형성된다. 상호작용이 매우 약하면, 이온성 액체는 방향족 화합물과 완전히 혼합되거나/혼합되지 않고, 이온-이온 상호작용이 매우 강하면, 염/이온성 액체의 결정화가 일어난다. 따라서, 액체 클래스레이트 형성은 주로 유기염의 물리적 특성에 의존한다. 이는 이온성 액체에 수용되는 용매의 양에 따르고, 결국 촉매 과

정 설계에 중요한 물리적 변수인 이온성 액체의 밀도와 점도에 따른다.

[0100] 액체 클래스레이트의 형성은 NMR 연구 (도 2)에 의해 확인되었는 바, 클래스레이트 형성 후 벤젠의 프로톤은 업 필드 (up field, 6.614 내지 4.892 ppm)로 이동함을 알 수 있다. 우레아 AlCl_3 -벤젠 이온성 액체 (IL)는 벤젠 이온성 액체의 제조 중 벤젠을 이용하여 형성되는 IL을 나타낸다. 여기서, 벤젠이 이온성 액체와 클래스레이트를 형성함에 따라, 벤젠의 프로톤은 업 필드로 이동한다. 이 경우, 상호작용이 매우 강하여 이동 거리는 약 텔타 1.9이다. 벤젠- AlCl_3 피크는 벤젠에 녹은 AlCl_3 를 나타내고, 상호작용은 매우 적었고, 이동 거리는 매우 작았다. 벤젠은 기준으로 이용된다.

[0101] 이온성 액체-용매 복합체가 제공하는 이점은 다음과 같다.

[0102] 이온성 액체-용매 복합체는 수행되는 반응에 필요한 촉매/이온성 액체가 적다. 또한, 이온성 액체-용매 복합체는 점도가 낮다. 따라서, 본 발명의 이온성 액체 용매 복합체는 선행 기술에 공지된 것에 비해 빠르고 저렴한 촉매를 제공한다.

[0103] ● 이온성 액체가 벤젠과 같은 유기 용매를 포함하므로, 이온성 액체의 형성에 가열이 필요없다.

[0104] ● 이온성 액체의 수송성이 향상될 수 있으므로, 다양한 촉매 반응 공정시 저항성을 극복할 수 있다.

[0105] ● 촉매/이온성 액체의 점도는 낮으므로, 반응시 촉매 부가 시점에 이를 펌프하는 것은 매우 쉽다.

[0106] ● 이온성 액체의 밀도가 낮으므로, 반응 시점에 이와 반응 혼합물을 혼합하는 것은 용이하다 (반응 혼합물 밀도와 IL 밀도의 차이가 적다).

[0107] 본 발명의 부가적인 실시예와 특징은 본 명세서에 기재된 바에 따라 본 기술 분야의 당업자에게 자명할 것이다. 본 실시예는 다양한 특징과 이점의 상세한 설명을 기재한다. 공지된/종래 방법과 기술의 기재는 본 발명의 실시예를 불필요하게 흐리게 하지 않기 위해서 생략된다. 여기서 제시된 실시예는 본 발명의 구현예를 구현하는 방법의 이해를 돕고 본 기술 분야의 당업자가 구현예를 잘 구현할 수 있도록 제시된다. 따라서, 후술하는 실시예는 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0108] 실시예

[0109] 실시예 1: 우레아, AlCl_3 및 벤젠으로부터 이온성 액체-용매 복합체의 제조

[0110] 오버헤드 교반기에 유지된 100 ml RB 플라스크에 10 g (0.166 mol)의 우레아를 충전한다. 그 후, 12.5 g의 벤젠을 첨가하고, 전체 결합물은 N_2 분위기에 두고 30분간 교반한다. 플라스크는 15 내지 20℃로 유지한 수탕에 침지한다. 서서히 교반하면서, 44.4 g (0.333 mol)의 AlCl_3 를 30분간 가한다. 첨가 후, 전체 물질을 2 내지 3시간 교반하여, 우레아- AlCl_3 -벤젠 복합체를 형성한다.

[0111] 실시예 2: 디메틸포름아미드 (DMF), AlCl_3 및 벤젠으로부터 이온성 액체-용매 복합체의 제조

[0112] 오버헤드 교반기에 유지된 100 ml RB 플라스크에 12.13 g (0.166 mol)의 DMF를 충전한다. 그 후, 12.5 g의 벤젠을 첨가하고, 전체 결합물은 N_2 분위기에 두어 30분간 교반한다. 플라스크는 15 내지 20℃로 유지한 수탕에 침지한다. 서서히 교반하면서, 44.4 g (0.333 mol)의 AlCl_3 를 30분간 가한다. 첨가 후, 전체 물질을 2 내지 3시간 교반하여, DMF- AlCl_3 -벤젠 복합체를 형성한다.

[0113] 실시예 3: 트리페닐포스핀 (TPP), AlCl_3 및 벤젠으로부터 이온성 액체-용매 복합체의 제조

[0114] 오버헤드 교반기에 유지된 100 ml RB 플라스크에 43.5 g (0.166 mol)의 TPP를 충전한다. 그 후, 25 g의 벤젠을 첨가하고, 전체 결합물은 N_2 분위기에 두어 30분간 교반한다. 플라스크는 15 내지 20℃로 유지한 수탕에 침지한다. 서서히 교반하면서, 44.4 g (0.333 mol)의 AlCl_3 를 30분간 가한다. 첨가 후, 전체 물질을 2 내지 3시간 교

반하여, TPP-AlCl₃-벤젠 복합체를 형성한다.

[0115] **실시예 4: 실시예 1에서 제조된 우레아-AlCl₃-벤젠 복합체의 올리고머화 반응**

[0116] 오버헤드 교반기에 유지해둔 250 ml 유리 반응기에 약 10% 내지 약 13%의 C₁₀-C₁₄ 올레핀과 약 87% 내지 약 90%의 파라핀을 포함하는 약 100 ml의 탄화수소 스트림을 충전하고, 가열 맨틀에 배치한다. 반응기 내부에 N₂ 흐름을 확립한다. 그 후, 반응기를 약 45℃로 가열한다. 온도에 이르면, 실시예 1에서 제조한 약 0.09 g의 우레아-AlCl₃-벤젠 복합체를 반응기에 가하고, 약 10분간 교반한다. 약 10분 후, 반응물은 10분간 정치한다. 그 후, 층을 분리한다. 상부 탄화수소층을 분석한다. 올레핀의 전환율을 분석하여 약 96%임을 확인하였다.

[0117] **실시예 5: 실시예 1에서 제조된 우레아-AlCl₃-벤젠 복합체에 의한 딜스-알더 (Diels-Alder) 반응**

[0118] 오버헤드 교반기에 유지해 둔 100 ml 유리 반응기에 약 2.76 g의 이소프렌과 약 1.02 g의 비닐 아세테이트를 충전하고, 가열 맨틀에 배치한다. 반응기 내부에 N₂ 흐름을 확립한다. 그 후, 반응기를 약 60℃로 가열한다. 온도에 이르면, 실시예 1에서 제조된 약 0.03 g의 우레아-AlCl₃-벤젠 복합체를 반응기에 가하고, 약 4시간 교반한다. 약 4시간 후, 반응은 10 ml 에틸 아세테이트로 마무리한다. 올레핀 전환율을 분석하여 약 94%임을 확인하였다.

[0119] **실시예 6: 실시예 1에서 제조된 우레아-AlCl₃-벤젠 복합체에 의한 아실화 반응**

[0120] 오버헤드 교반기에 유지된 100 ml 유리 반응기에 약 19.5 g의 벤젠과 약 3.5 g의 염화 아세틸을 충전하고, 가열 맨틀에 배치한다. 반응기 내부에 N₂ 흐름을 확립한다. 그 후, 반응기를 약 60℃로 가열한다. 온도에 이르면, 실시예 1에서 제조된 약 0.2 g의 우레아-AlCl₃-벤젠 복합체를 반응기에 가하고, 약 2시간 교반한다. 약 2시간 후, 반응은 25 ml 증류수로 마무리한다. 염화 아세틸의 전환율을 분석하여 약 95%임을 확인하였다.

[0121] **실시예 7: 실시예 1에서 제조된 우레아-AlCl₃-벤젠 복합체에 의한 페놀의 알킬화**

[0122] 오버헤드 교반기에 유지된 100 ml 유리 반응기에 약 23.5 g의 페놀과 약 2.2 g의 메틸 *tert*-부틸 에테르 (MTBE)를 충전하고, 가열 맨틀에 배치한다. 반응기 내부에 N₂ 흐름을 확립한다. 그 후, 반응기를 약 60℃로 가열한다. 온도에 이르면, 실시예 1에서 제조된 약 0.24 g의 우레아-AlCl₃-벤젠 복합체를 반응기에 가하고, 약 3시간 교반한다. 약 3시간 후, 반응은 25 ml 증류수로 마무리한다. MTBE 전환율을 분석하여 약 94%임을 확인하였다.

[0123] **실시예 8: 실시예 1에서 제조된 우레아-AlCl₃-벤젠 복합체 (촉매)에 의한 벤젠의 알킬화.**

[0124] 225 L/hour (194 kg/hr)의 벤젠과 3 L/hour의 실시예 1에서 제조된 촉매를 제 1 정적 혼합기에 가한 후, 혼합물을 제 2 정적 혼합기에서 0-15% C₁₀-C₁₄ 올레핀과 85-90% C₁₀-C₁₄ 파라핀을 포함하는 425 L/hr의 올레핀 스트림에 접촉시킨다. 반응 혼합물을 제 2 정적 혼합기에서 수직 2단 분리기로 이송한 후, 상부의 탄화수소층은 산 제거관으로 이송되어 마지막으로 큰 저장 용기에 저장된다. 탄화수소층의 올레핀 함량을 분석하고, 수득한 올레핀의 전환율은 99.7%이다. GC로 선형 알킬 벤젠의 형성을 확인한다. 분리기로부터 하부 촉매층을 지속적으로 회수하여, 고밀도 폴리에틸렌 HDPE 용기에 저장한다. 올레핀을 이용한 벤젠의 알킬화의 흐름도는 도 1에 나타내었고, 간략하게 후술된다.

[0125] 반응 원료는 1 라인과 2 라인에서 각각 얻은 혼합 벤젠과 올레핀 스트림으로 제조된다 (도 1). 그 후, 프리믹스 원료는 혼합기 M1로 공급되고, 새로운/재순환된/재생된 촉매는 3 라인을 통해 첨가된다. M1의 온도는 1 내지 5 atm의 압력에서 0 내지 80℃에서 유지된다. 올레핀에 대한 벤젠의 몰비는 2:1 내지 8:1이다. 공급된 탄화수소에 대한 촉매의 부피비는 0.1 내지 1.5이다. M1에서 반응이 일어난다. M1의 배출물은 제 2 혼합기 M2로 직접 공급

되고, 여기서 반응이 더 진행된다. M2의 온도와 압력 조건은 M1과 동일하거나 다를 수 있다. 선택적으로, M1과 M2 사이에 침강기가 배치될 수 있고, 반응 혼합물은 M1에서 침강기로 공급된 후, 층 분리되어 상부 탄화수소층은 새로운 촉매와 함께 M2로 이송되고, 하부 촉매층은 M1/M3 혼합기로 직접 또는 촉매 회수 유닛 CRU를 통해 재순환된다. M2의 배출물은 침강기 S1로 공급되어, 탄화수소와 촉매층이 분리된다. S1에서 4 라인을 통해 공급된 무거운 촉매층은 M1/M3 혼합기로 직접 또는 촉매 회수 유닛 CRU를 통해 재순환된다. 상층은 5 라인을 통해 혼합기 M3로 공급되는 탄화수소층이고, 새로운/재순환된/재생된 촉매는 3라인을 통해 첨가된다. M3에서 배출물은 침강기 S2로 공급되고, 탄화수소층과 촉매층은 분리된다. 선택적으로, M1, M2 및 M3 대신에, 단 하나의 혼합기 M1만 배치되어, M1의 배출물은 침강기 S2로 공급되거나, 선택적으로 두 개의 혼합기 M1 및 M2가 배치되어, M2의 배출물은 침강기 S2로 공급된다. S2로부터 6 라인으로 공급된 무거운 촉매층은 CRU를 통해 M1/M3 혼합기로 재순환된다. 상부 탄화수소층은 7 라인을 통해 탄화수소층 정화기 PR로 공급되고, 탄화수소층은 8 라인을 통해 물 또는 알칼리용액으로 세척하거나, 물 또는 알칼리 용액을 첨가하지 않고 직접 원심분리하여, 탄화수소층에 포함된 미량의 산을 제거할 수 있다. 탄화수소층에 대한 물 또는 알칼리 용액의 부피비는 0.2 내지 1 범위이고, 알칼리 농도는 알칼리 용액 중 2 내지 50%일 수 있다. 정화기 PR는 탄화수소층에 포함된 미량의 산을 제거하기 위한 알루미늄으로 충전된 충전관일 수도 있다. 다른 방법으로는, 산 제거부는 HCl의 형태의 산과 함께 벤젠의 일부를 제거할 수 있는 스트리퍼일 수 있다.

[0126] 또한, 산 제거는 스트리퍼 후 알루미늄 처리기의 조합 또는 이와 반대로 수행될 수 있다. PR의 배출물은 침강기 S3로 직접 공급되어, 층 분리가 일어난다. 물 또는 알칼리 세척의 경우, 하층은 다량 처리를 위해 9 라인을 통해 이송되는 다량의 수층일 것이고, 원심분리 또는 결정화의 경우, 하층은 9 라인을 통해 CRU로 공급되는 극소량의 촉매층일 것이다. S3으로부터 상부 탄화수소층은 분별증류관 D1으로 공급되어, 벤젠은 증류되어 11 라인을 통해 1 라인으로 재순환된다. D1의 잔사는 12 라인을 통해 분별증류관 D2로 공급되어 제거되고 13라인을 통해 파라핀을 회수한다. 분별증류관 D2의 잔사는 분별증류관 D3으로 공급되어 15 라인에 의해 선형 알킬 벤젠 생성물을, 16 라인에 의해 무거운 알킬화 생성물을 분리한다. 분별증류관 D1, D2 및 D3은 압력, 대기압 또는 진공하에 작동될 수 있다.

[0127] 증류 후, 순 LAB을 분리하고, 수율, 즉 올레핀의 LAB로의 전환율은 약 99.7%로 관찰된다.

[0128] 실시예 9: 알킬화 공정 중 이온성 액체의 점도와 함량 감소

[0129] 방향족 용매 (벤젠 등)의 존재하에 이온성 액체 (IL)를 제조하면, 0% 내지 72%의 용매를 포함하는 IL을 얻게 된다. IL을 사용하고 과량의 용매를 첨가하면, IL는 용매의 일부를 상실하고, 39 내지 44 중량%의 용매를 포함하는 IL로서 분리된다.

[0130] 이러한 특징은 IL을 포함하는 25 mL (26.75g)의 70% 벤젠을 포획하고 75 mL의 벤젠과 혼합 용액을 첨가하여 확인되었다. 이온성 액체를 침강시키면, 분리되는 IL층의 양은 약 11 mL이고, 벤젠층은 여전히 혼합물에 남게 된다. 따라서, IL층에 의해 손실된 벤젠량은 약 14 mL이고 IL에 남은 벤젠량은 약 11 mL (25-14 = 11mL)이다. 11 mL의 IL은 밀도가 약 1.24이므로, 중량은 약 13.64 g (11 X 1.24)이다. 이 분리된 IL층은 약 8.025 g의 순수 IL (즉, 순 IL)와 5.615 g의 벤젠 (13.64-8.025=5.615g)을 포함한다. 따라서, IL 중 벤젠의 비는 41.16% (5.615/13.64=41.16%)이다. 이로부터 용매 촉매 형성시 용매를 사용하면 촉매에 더 많은 양의 용매를 수용할 수 있는 장점이 있음을 알 수 있다. 이는 소정의 중량의 촉매가 반응 혼합물에 촉매가 확산되는 것을 돕는 실제 촉매의 적은 활성 영역을 갖는다는 것을 의미한다. 이를 다시 사용하면, 촉매는 반응 혼합물에 확산되면서, 용매의 일부(이 경우, 벤젠)를 상실하면서, 밀도가 높아지고 반응이 끝날 때 촉매의 침강이 촉진된다.

[0131] 촉매에 수용된 용매의 양이 많은 것은 이온성 액체의 제조시 용매를 첨가하여 형성된 액체 클래스레이트 때문이다. 액체 클래스레이트의 형성은 NMR 연구 (도 2)로 확인되었는 바, 클래스레이트 형성 후에 벤젠의 프로톤은 고 기장 (up field, 6.614 내지 4.892 ppm)으로 이동함을 알 수 있다. 우레아 AlCl₃-벤젠 이온성 액체 (IL)는 벤젠 이온성 액체의 제조시 벤젠을 이용하여 형성되는 IL을 나타낸다. 여기서, 벤젠이 이온성 액체와 클래스레이트를 형성하면서, 벤젠의 프로톤은 업 필드 이동한다. 이 경우, 상호작용이 매우 강하여 이동 거리는 약 델타 1.9이다. 벤젠-AlCl₃ 피크는 벤젠에 녹은 AlCl₃를 나타내고, 상호작용은 매우 적었고, 이동 거리는 매우 작았다. 벤젠은 기준점으로 이용된다.

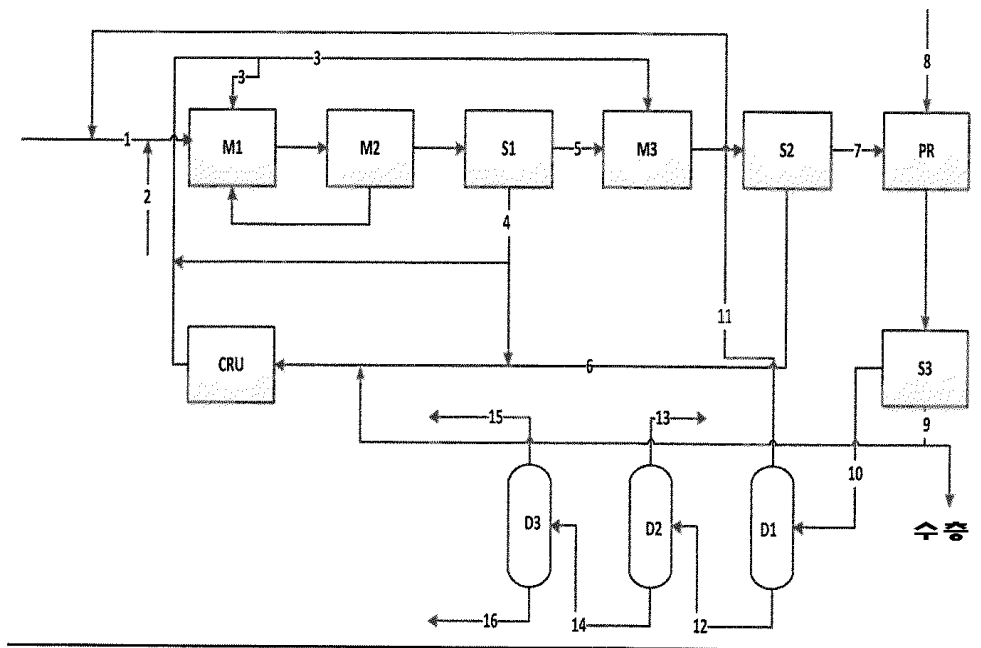
[0132] 상기 연구를 통해 이온성 액체와 복합체를 형성하는 벤젠의 존재하에 형성된 이온성 액체는 반응(반응에 촉매 도입)시 낮은 점도와 낮은 밀도를 갖는 이점이 있음을 알 수 있다. 그러나, 반응 후기에 이온성 액체는 밀도가

더 높아지고, 침강되어 벤젠의 일부는 반응물로 변환되어 촉매는 침강될 수 있다.

- [0133] 따라서, 70%의 벤젠 (이온성 액체-용매 복합체)을 포함하는 IL을 이용함으로써, 알킬화 반응에 필요한 촉매량을 최소화하거나 줄일 수 있음은 명확하고 자명하다.
- [0134] 70%의 벤젠을 포함하는 IL을 이용하여 반응을 수행하면서, 알킬화 반응을 수행하기 위해 적어도 0.25%의 촉매를 필요로 하는 다른 공지된 IL을 이용하는 경우에는 불가능하지만, 0.15%의 촉매를 이용하여 반응을 수행하였다. 따라서, 이온성 액체-용매 복합체와 이의 제조 방법은 반응의 수행에 촉매로 이용되는 IL의 양을 최소화할 수 있음이 자명하다.
- [0135] 본 발명의 부가적인 실시예와 특징은 본 명세서에 기재된 바에 따라 본 기술분야의 당업자에게 자명할 것이다. 본 실시예는 다양한 특징과 이점의 상세한 설명을 기재한다. 공지된/종래 방법과 기술의 기재는 본 발명의 실시예를 불필요하게 흐리게 하지 않기 위해 생략된다.
- [0136] 상술한 특정 실시예의 기재는 통상적인 지식을 적용하여 용이하게 변형하고/변형하거나 일반적인 개념을 벗어나지 않는 범위에서 특정 실시예의 다양한 용도에 적용할 수 있도록 제시된 실시예의 전반적인 특징을 충분히 설명할 것이고, 이러한 적용과 변형이 개시된 실시예에 상응하는 의미와 범위에서 이해되어야 한다. 여기서 사용된 어법과 용어는 설명하기 위한 목적으로만 제시될 뿐 제한하고자 함은 아니다. 그러므로, 본 발명의 실시예는 바람직한 실시예 측면에서 기재되었고, 당업자는 본 명세서에서 기술한 실시예의 사상과 범위에서 변형하여 본 실시예를 구현할 수 있음을 인지할 것이다.
- [0137] 명세서 전반에 사용된 "포함된다"는 용어는 언급한 요소, 부분 또는 단계, 또는 요소, 부분 또는 단계의 그룹을 포함하지만, 다른 요소, 부분 또는 단계, 또는 요소, 부분 또는 단계의 그룹을 포함할 수도 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0138] "적어도" 또는 "적어도 하나" 등의 표현을 이용하는 것은 본 명세서의 실시예에 있어서 하나 이상의 원하는 목적이나 결과를 달성하기 위한 것으로써, 하나 이상의 요소, 성분 또는 양을 사용하는 것을 의미한다.
- [0139] 본 명세서에 포함된 문헌, 행위, 물질, 장치, 물품 등에 대한 검토는 본 발명의 배경을 제공할 목적으로만 제시된다. 이들 중 어느 하나 또는 그 일체는 선행 기술 근간의 일부를 형성하거나 본 출원의 우선일 전에 어딘가에 존재하는 본 발명에 관련된 기술 분야의 통상적이고 일반적인 지식으로 허용되지 않는다.
- [0140] 본 발명의 특이한 특성에 중점을 두면서 다양한 변형이 이루어지고, 이러한 변형은 본 발명의 원리를 벗어나지 않으면서 바람직한 실시예에 있어 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 본 발명 또는 바람직한 실시예의 특징에서 상술한 변형이나 다른 변형은 본 발명의 기술 분야의 당업자에게 자명할 것이고, 앞서 제시된 기재는 본 발명을 상세하게 설명하기 위해서 제시되었을 뿐 본 발명이 이에 제한되지 않는 것으로 이해되어야 함은 자명하다.

도면

도면1



도면2

