



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월09일
(11) 등록번호 10-0946827
(24) 등록일자 2010년03월03일

(51) Int. Cl.

C07C 6/12 (2006.01) C07C 15/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7022352

(22) 출원일자 2006년02월24일

심사청구일자 2007년10월01일

(85) 번역문제출일자 2007년09월28일

(65) 공개번호 10-2008-0007316

(43) 공개일자 2008년01월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/006539

(87) 국제공개번호 WO 2006/107452

국제공개일자 2006년10월12일

(30) 우선권주장

60/666,974 2005년03월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W02004056475 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

엑손모빌 케미칼 패턴즈 인코포레이티드

미국 텍사스주 77520-2101 베이타운 베이웨이 드
라이브 5200

바저 라이센싱 엘엘씨

미국 메사추세츠주 02142 캠프릿지 원 메인 스트
리트

(72) 발명자

마에즈 브라이언

미국 메사추세츠주 01824 첼름즈포드 루텔렌 로드
48

치 충-밍

미국 메사추세츠주 02494 니드햄 도나 로드 65

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 이준혁

(54) 고효성 촉매를 사용하여 방향족 화합물을 트랜스알킬화하는방법

(57) 요약

본 발명은 트랜스알킬화 조건에서 트랜스알킬화 촉매의 존재하에 알킬화가능한 방향족 화합물(들)을 폴리알킬화 된 방향족 화합물(들)과 접촉시키는 단계를 포함하여, 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 및 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들)을 함유한 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)로부터 알킬화된 방향족 화합물을 제조하는 방법을 개시한다. 트랜스알킬화 촉매는 약 0.5 내지 약 2.5 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화율 비를 달성하기에 충분한 높은 활성을 갖는다.

(72) 발명자

클라크 마이클 씨

미국 텍사스주 77505 파사데나 레인트리 코트 4306

넬다 비제이

미국 텍사스주 77059 휴스턴 우덴 오크 코트 15518

로페즈 칼로스 엔

미국 텍사스주 77586 시브룩 러스틱 오크 레인
1603

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 벤젠을 포함하는 알킬화가능한 방향족 화합물(들)을, 100 내지 260℃의 온도, 696 내지 5100 kPa-a의 압력, 0.5 내지 200 hr⁻¹의 폴리알킬화된 방향족 화합물의 중량에 기준한 시공속도 (WHSV), 및 0.5:1 내지 20:1의 알킬화가능한 방향족 화합물/폴리알킬화된 벤젠 중량비를 포함하는 트랜스알킬화 조건에서, FAU의 제올라이트 타입을 갖는 트랜스알킬화 촉매의 존재하에, 다이에틸벤젠 및 다이아이소프로필벤젠으로 이루어진 군 중에서 선택되는 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 및 트라이에틸벤젠 및 트라이아이소프로필벤젠으로 이루어진 군 중에서 선택되는 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들)을 포함하는 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)과 접촉시켜 에틸벤젠 또는 큐멘을 포함하는 트랜스알킬화 유출물을 생성시키되, 이때, 트랜스알킬화 촉매가 0.5 내지 2.5의 트라이에틸벤젠 전화율에 대한 다이에틸벤젠 전화율의 비를 갖거나, 또는 0.5 내지 1.0의 트라이아이소프로필벤젠 전화율에 대한 다이아이소프로필벤젠 전화율의 비를 갖는 것인 단계; 및

(b) 0 내지 500℃의 온도, 689 내지 4601 kPa-a의 압력, 0.1 내지 10hr⁻¹의 전체 반응기에 대한 알켄을 기준한 WHSV, 0.1:1 내지 50:1의 알킬화제에 대한 알킬화가능한 방향족 화합물의 몰비를 포함하는 알킬화 조건에서, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 및 이들의 조합 중에서 적어도 하나를 포함하는 알킬화 촉매의 존재하에, 상기 알킬화가능한 방향족 화합물을 알킬화제와 접촉시켜 상기 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)을 포함하는 알킬화 유출물을 생성시키는 단계를 포함하는, 에틸벤젠 또는 큐멘을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 트랜스알킬화 촉매가 제올라이트 Y인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 트랜스알킬화 조건이 150 내지 260℃의 온도 및 696 내지 4137 kPa-a(101 내지 600 psia)의 압력, 0.5 내지 100hr⁻¹의 폴리알킬화된 방향족 화합물의 중량에 기준한 WHSV, 및 1:1 내지 10:1의 폴리알킬화된 방향족 화합물에 대한 알킬화가능한 방향족 화합물의 몰비를 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

다이에틸벤젠 또는 다이아이소프로필벤젠의 전화율이 25wt% 내지 95wt%의 범위내인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

다이에틸벤젠 또는 다이아이소프로필벤젠의 전화율이 45wt% 내지 75wt%의 범위내인 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 알킬화 유출물을 분리하여 상기 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)을 회수하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 알킬화 유출물 또는 상기 트랜스알킬화 유출물을 분리하여 알킬화된 방향족 화합물을 회수하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 알킬화제가 에틸렌 또는 프로필렌 공급원료를 포함하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 알킬화제가 80 내지 100mol%의 에틸렌 또는 프로필렌의 농축된 에틸렌 또는 프로필렌 공급원료, 10 내지 80mol%의 에틸렌 또는 프로필렌의 묽은 에틸렌 또는 프로필렌 공급원료, 또는 그들의 조합중의 적어도 하나를 포함하는 방법.

청구항 12

에틸벤젠 또는 큐멘 플랜트(들)을 개조하여 에틸벤젠 또는 큐멘을 제조하는 방법에 있어서, 트랜스알킬화 공정을 제 1 항 내지 제 5 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 10 항 및 제 11 항 중 어느 한 항의 공정으로 대체하는 단계를 포함하고, 상기 에틸벤젠 또는 큐멘 플랜트(들)이 알킬화 반응기와 트랜스알킬화 반응기 사이에 열 집적장치를 갖는 방법.

청구항 13

에틸벤젠 또는 큐멘 플랜트(들)을 개조하여 에틸벤젠 또는 큐멘을 제조하는 방법에 있어서, 트랜스알킬화 공정을 제 1 항 내지 제 5 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 10 항 및 제 11 항 중 어느 한 항의 공정으로 대체하는 단계를 포함하고, 상기 에틸벤젠 또는 큐멘 플랜트(들)이 알킬화 반응기와 트랜스알킬화 반응기 사이에 분리된 열 집적장치를 갖는 방법.

청구항 14

트랜스알킬화 촉매가 FAU의 제올라이트 타입을 갖는 적어도 하나의 제올라이트를 포함하는 경우 (이때, 100 내지 260℃의 온도 및 696 내지 5100 kPa-a의 압력의 트랜스알킬화 조건은 0.5 내지 2.5 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전하율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전하율의 비를 생성시킨다), MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 및 그들의 조합으로 이루어진 군중에서 선택되는 제올라이트 구조 타입을 가진 적어도 하나의 제올라이트를 포함하는 알킬화 촉매를 선택하는 단계(여기서, 적어도 90mol%의 알켄이 상기 트랜스알킬화 조건의 온도보다 50℃ 이하의 온도에서부터 상기 트랜스알킬화 조건의 온도보다 100℃ 이상의 온도까지의 온도범위에서 전하된다)

를 포함하는, 제 1 항 내지 제 5 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 10 항 및 제 11 항 중 어느 한 항의 공정을 위한 알킬화 촉매를 선택하는 방법.

청구항 15

알킬화 촉매가 MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 및 그들의 조합으로 이루어진 군중에서 선택되는 제올라이트 구조 타입을 가진 적어도 하나의 제올라이트를 포함하는 경우 (여기서, 적어도 90mol%의 알켄이 0 내지 500℃의 온도 및 689 내지 4601 kPa-a의 압력의 알킬화 조건하에서 전하된다),

FAU의 제올라이트 타입을 갖는 적어도 하나의 제올라이트를 포함하는 트랜스알킬화 촉매를 선택하는 단계 (이때, 트랜스알킬화의 온도 및 696 내지 5100 kPa-a의 압력조건은 상기 알킬화 조건의 온도보다 100℃ 이하의 온도에서부터 상기 알킬화 조건의 온도보다 50℃ 이상의 온도까지의 온도범위에서 0.5 내지 2.5 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전하율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전하율의 비를 생성시킨다)

를 포함하는, 제 1 항 내지 제 5 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 10 항 및 제 11 항 중 어느 한 항의 공정을 위한 트

랜스알킬화 촉매를 선택하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 방향족 화합물을 트랜스알킬화하는 방법, 특히 폴리아이소프로필벤젠(PIPB)을 벤젠으로 트랜스알킬화하여 큐멘을 제조하는 방법, 및 폴리에틸벤젠(PEB)을 벤젠으로 트랜스알킬화하여 에틸벤젠을 제조하는 방법에 관한 것이다. 에틸벤젠은 매우 유용한 필수 화합물로서 스타이렌 단량체의 제조시에 사용된다. 큐멘(아이소프로필벤젠)도 또한 유용한 필수 화합물로서 페놀 및 아세톤의 제조시에 사용된다.

배경기술

[0002] 현재, 에틸벤젠은 통상 알킬화 촉매의 존재하에서 벤젠 및 에틸렌으로부터 액상 알킬화 공정에 의해 제조한다. 액상 공정은 그의 기상 대응공정보다 더 낮은 온도에서 동작한다. 액상 알킬화의 한 가지 잇점은 원치 않는 부산물인 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)의 수율이 낮다는 것이다. 제올라이트 촉매를 사용하여 방향족 탄화수소 화합물을 알킬화하는 방법이 본 기술분야에 알려져 있다. 미국 특허 제 5,334,795 호는 MCM-22의 존재하에 벤젠을 에틸렌으로 액상 알킬화하여 에틸벤젠을 제조하는 방법을 기술하고 있으며; 미국 특허 제 4,891,458 호는 제올라이트 베타를 사용하는 액상 알킬화 및 트랜스알킬화 공정을 개시하고 있다.

[0003] 제올라이트계 촉매는 벤젠을 프로필렌으로 알킬화하여 큐멘을 제조하는데 사용된다. 미국 특허 제 4,992,606 호는 액상에서 MCM-22를 사용하여 큐멘을 제조하는 방법을 개시하고 있다.

[0004] 에틸벤젠 및 큐멘을 생산하기 위한 상용 알킬화 공정은 전형적으로는 에틸벤젠 및 큐멘 이외에도 특정의 폴리알킬화된 부산물을 생성시킨다. 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)을 벤젠 또는 다른 알킬화가능한 방향족 화합물(들)로 트랜스알킬화하여 에틸벤젠 또는 큐멘을 제조할 수 있다. 이러한 트랜스알킬화 반응은 적합한 조건하에서 및 트랜스알킬화 촉매의 존재하에 동작하는 트랜스알킬화 반응기를 통하여 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)을 공급함으로써 달성될 수 있다. 또한, 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)을 트랜스알킬화 반응을 수행할 수 있는 알킬화 촉매의 존재하에 알킬화 반응기로 재순환시킬 수도 있다. 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)은 전형적으로는 바이-알킬화된 벤젠(예를 들면, 바이-에틸벤젠(들) 또는 바이-아이소프로필벤젠) 및 트라이-알킬화된 벤젠(들)(예를 들면, 트라이-에틸벤젠 또는 트라이-아이소프로필벤젠)을 포함한다. 상용 트랜스알킬화 촉매는 전형적으로는 약 50wt% 내지 90wt%의 바이-알킬화된 벤젠 전화율을 갖지만, 동일한 조건하에서 낮은(예를 들면, 20wt% 미만) 트라이-알킬화된 벤젠 전화율을 갖는다. 미국 특허 제 5,557,024 호는 MCM-56을 사용하여 단쇄 알킬 방향족 화합물을 제조하는 방법 및 MCM-22, 제올라이트 X, 제올라이트 Y 및 제올라이트 베타와 같은, 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)을 트랜스알킬화하기 위한 제올라이트계 촉매의 용도를 개시하고 있다.

[0005] 그러나, 300℃ 미만의 온도에서 약 0.5 내지 약 2.5 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화를 비를 수득하기에 충분한 조건하에서 유지되는 트랜스알킬화 촉매를 사용하는 트랜스알킬화 공정을 예견한 참고 문헌은 하나도 없다.

[0006] 발명의 개요

[0007] 하나의 실시태양에서, 본 발명은 트랜스알킬화 조건에서 약 0.5 내지 약 2.5, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1.5, 보다 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1, 보다 더 바람직하게는 약 0.75 내지 약 1.25, 가장 바람직하게는 약 0.9 내지 약 1.2 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화를 비를 수득하기에 충분한 조건하에서 유지되는 트랜스알킬화 촉매의 존재하에 알킬화가능한 방향족 화합물(들)을 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)과 접촉시키는 단계를 포함하여, 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 및 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들)을 함유하는 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)로부터 알킬화된 방향족 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 다른 실시태양에서, 알킬화된 방향족 화합물은 큐멘이며, 이때

트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화율 비는 약 0.5 내지 약 1, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 0.9, 가장 바람직하게는 약 0.6 내지 약 0.9의 범위이다.

- [0008] 또 다른 실시태양에서, 본 발명은
- [0009] 알킬화가능한 방향족 화합물을 알킬화 조건하에서 알킬화 촉매의 존재하에 알킬화제와 접촉시켜 알킬화된 방향족 화합물 및 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 및 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들)을 포함하는 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)을 함유하는 알킬화 유출물을 생성시키는 단계; 및
- [0010] 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)을 약 0.5 내지 약 2.5 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화율 비를 수득하기에 충분한 조건하에서 유지되는 트랜스알킬화 촉매의 존재하에 알킬화가능한 방향족 화합물을 함유하는 공급원료(feedstock)와 접촉시켜 추가의 알킬화된 방향족 화합물을 포함하는 트랜스알킬화 유출물을 제공하는 단계
- [0011] 를 포함하여 알킬화된 방향족 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0012] 특정의 상기 실시태양의 한가지 양태에서, 트랜스알킬화 촉매는 MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, 제올라이트 베타, 파우자사이트, 모데나이트, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, 제올라이트 Y, 울트라스테이블 Y(USY)(Ultrastable Y), 탈알루미늄화된 Y(Dealuminized Y), 희토류 교환된 Y(REY), ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20 및 그들의 조합중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 트랜스알킬화 촉매는 제올라이트 Y이다. 본 발명의 다른 바람직한 실시태양에서, 트랜스알킬화 촉매는 FAU의 제올라이트 타입을 갖는 제올라이트이다.
- [0014] 한 가지 실시태양에서, 알킬화된 방향족 화합물은 큐멘이고, 알킬화가능한 방향족 화합물(들)은 벤젠을 포함하며, 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)은 폴리아이소프로필벤젠(들)을 포함한다. 다른 실시태양에서, 알킬화된 방향족 화합물은 에틸벤젠이고, 알킬화가능한 방향족 화합물(들)은 벤젠을 포함하며, 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)은 폴리에틸벤젠(들)을 포함한다.
- [0015] 특정의 상기 실시태양중의 한 가지 양태에서, 트랜스알킬화 조건은 150 내지 260℃의 온도 및 696 내지 4137 kPa-a(101 내지 600 psia)의 압력, 약 0.5 내지 100hr⁻¹의 폴리알킬화된 방향족 화합물의 중량을 기준 한 WHSV, 및 1:1 내지 10:1의 폴리알킬화된 방향족 화합물에 대한 알킬화가능한 방향족 화합물의 몰비를 포함한다.
- [0016] 특정의 상기 실시태양중의 다른 양태에서, 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율은 약 25wt% 내지 약 95wt%의 범위내이다. 특정의 상기 실시태양중의 또 다른 양태에서, 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율은 약 45wt% 내지 약 75wt%의 범위내이다.
- [0017] 특정의 상기 실시태양중의 한 가지 양태에서, 알킬화 촉매는 MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 및 그들의 조합중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0018] 한 가지 바람직한 실시태양에서, 알킬화된 방향족 화합물은 에틸벤젠이고, 알킬화가능한 방향족 화합물은 벤젠을 포함하고, 알킬화제는 적어도 10mol%의 에틸렌을 포함하며, 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)은 폴리에틸벤젠(들)을 포함한다. 다른 바람직한 실시태양에서, 알킬화된 방향족 화합물은 큐멘이고, 알킬화가능한 방향족 화합물은 벤젠을 포함하고, 알킬화제는 프로필렌을 포함하며, 폴리알킬화된 방향족 화합물(들)은 폴리아이소프로필벤젠(들)을 포함한다.
- [0019] 본 발명의 한 가지 실시태양에서, 알킬화제는 적어도 하나의 농축된 알켄 공급원료, 묽은 알켄 공급원료 또는 그들의 특정 조합을 포함한다.
- [0020] 다른 실시태양에서, 본 발명은 실존하는 에틸벤젠 또는 큐멘 플랜트(들)를 개조하여 에틸벤젠 또는 큐멘을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0021] 또 다른 실시태양에서, 본 발명은 알킬화 반응기와 트랜스알킬화 반응기사이에 열 집적장치(heat integration)를 가진 실존하는 에틸벤젠 또는 큐멘 플랜트(들)를 개조하여 에틸벤젠 또는 큐멘을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또 다른 실시태양에서, 본 발명은 알킬화 반응기와 트랜스알킬화 반응기사이에 분리된 열 집적장치(decoupled heat integration)를 가진 실존하는 에틸벤젠 또는 큐멘 플랜트(들)를 개조하여 에틸벤젠 또는 큐멘을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0022] 한 가지 실시태양에서, 본 발명은 하기 단계(a) 및 (b)를 포함하여, 알킬화 단계 및 트랜스알킬화 단계를 갖는

공정을 위한 알킬화 촉매를 선택하는 방법에 관한 것이다:

- [0023] (a) FAU, *BEA, MWW, MTW 및 그들의 조합의 제올라이트 구조 타입을 가진 적어도 하나의 제올라이트를 갖는 트랜스알킬화 촉매를 선택하는 단계(이때, 트랜스알킬화는 약 0.5 내지 약 2.5 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화율 비를 수득하기에 충분한 온도 및 압력을 포함하는 조건하에서 유지된다); 및
- [0024] (b) 단계(a)의 온도보다 약 50℃ 이하의 온도에서부터 단계(a)의 온도보다 약 100℃ 이상의 온도까지의 온도범위에서 적어도 90mol%의 알켄 전화율을 유지하기에 충분한 활성을 가진, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 및 그들의 조합중의 적어도 하나를 갖는 알킬화 촉매를 선택하는 단계.
- [0025] 또 다른 실시태양에서, 본 발명은 하기 단계(a) 및 (b)를 포함하여, 알킬화 단계 및 트랜스알킬화 단계를 갖는 공정을 위한 트랜스알킬화 촉매를 선택하는 방법에 관한 것이다:
- [0026] (a) 적어도 90mol%의 알켄 전화율을 보장하는 온도 및 압력을 포함하는 조건하에서 유지되는, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 및 그들의 조합중의 적어도 하나를 갖는 알킬화 촉매를 선택하는 단계; 및
- [0027] (b) FAU, *BEA, MWW, MTW 및 그들의 조합의 제올라이트 구조 타입을 가진 적어도 하나의 제올라이트를 갖는 트랜스알킬화 촉매를 선택하는 단계(이때, 트랜스알킬화는 단계(a)의 온도보다 약 100℃ 이하의 온도에서부터 단계(a)의 온도보다 약 50℃ 이상의 온도까지의 온도범위에서 약 0.5 내지 약 2.5 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화율 비를 수득하기에 충분한 활성을 갖는다).
- [0028] 특정의 상기 실시태양의 한 가지 양태에서, 트랜스알킬화 촉매는 약 0.5 내지 약 4 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 속도상수에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 속도상수의 비를 수득하기에 충분한 조건하에서 유지된다.

발명의 상세한 설명

- [0029] 본 발명은 통상의 트랜스알킬화 촉매와 비교하였을 때 예기치 못한 높은 상대 촉매 활성을 나타내는 촉매를 사용하는 방법에 관한 것이다. 촉매는 MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, 제올라이트 베타, 파우자사이트, 모데나이트, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, 제올라이트 Y, 울트라스테이블 Y(USY), 탈알루미늄화된 Y, 희토류 교환된 Y(REY), ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20 및 그들의 조합중의 적어도 하나를 포함한다. 트랜스알킬화 촉매는 약 0.5 내지 약 2.5, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1.5, 보다 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1, 보다 더 바람직하게는 약 0.75 내지 약 1.25, 가장 바람직하게는 약 0.9 내지 약 1.2 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화율 비를 수득하기에 충분한 조건하에서 유지된다. 다른 실시태양에서, 알킬화된 방향족 화합물은 큐멘이며, 이때 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화율 비는 약 0.5 내지 약 1, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 0.9, 가장 바람직하게는 약 0.6 내지 약 0.9의 범위이다.
- [0030] 분자체는 전형적으로는 Si, Al, P, Ge, Ga 및 Ti, 특히 바람직하게는 Si, Al 및 Ti로 이루어진 군중에서 선택되는 적어도 2개의 원소를 함유한다. 트랜스알킬화에 유용한 예시적인 분자체는 FAU, *BEA, MTW, MWW 및 그들의 특정 조합의 구조 타입을 갖는다. 이에 대해서는 그 개시내용이 본원에서 참고로 인용된 문헌[참조: "Atlas of Zeolite Structure Types", W. H. Meier, D. H. Olson, C. H. Baerlocher, Elsevier, 4th Edition, 1996]을 참고하시오. 특히 적합한 분자체는 제올라이트 베타, 제올라이트 Y, MCM-22 및 ZSM-12를 포함한다.
- [0031] 또한, 본 발명은 알킬화 단계를 적어도 부분적인 액상조건하에서 실시하는, 알킬화가능한 화합물을 알킬화제와 반응시켜 모노알킬화된 방향족 말단 생성물 뿐만 아니라 폴리알킬화된 화합물을 생성시킨 다음, 그를 분리하여 트랜스알킬화 공정 단계에 공급하는 단계를 포함하여 모노알킬화된 방향족 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한 바람직하게는 적어도 부분적인 액상조건하에서 실시하는 트랜스알킬화 단계에서, 상기 폴리알킬화된 말단 생성물은 트랜스알킬화 반응기내에서 트랜스알킬화 촉매의 존재하에 알킬화가능한 방향족 화합물과 접촉하여 모노알킬화된 화합물을 생성한다. 알킬화 및 트랜스알킬화 촉매는 MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, 제올라이트 베타, 파우자사이트, 모데나이트, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, 제올라이트 Y, 울트라스테이블 Y(USY), 탈알루미늄화된 Y, 희토류 교환된 Y(REY), ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20 및 그들의 조합중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0032] 본원에서 유용한 알킬화가능한 화합물에 대하여 사용된 "방향족(aromatic)"이란 용어는 알킬-치환된 및 비치환

된 단핵성 및 다핵성 화합물을 포함하여 그 기술분야에서 인지되는 범주에 따르는 것으로 이해되어야 한다. 헤테로원자를 소유하는 방향족 특성을 가진 화합물도 또한 그들이 선택된 반응조건하에서 촉매독으로서 작용하지 않는 한은 유용하다.

[0033] 알킬화가능한 방향족 화합물과 같은, 본 발명에 따라 알킬화될 수 있는 치환된 방향족 화합물은 방향족 핵에 직접 결합된 적어도 하나의 수소원자를 가지고 있어야만 한다. 방향족 고리는 하나 이상의 알킬, 아릴, 알킬아릴, 알콕시, 아릴옥시, 사이클로알킬, 할라이드 및/또는 알킬화 반응을 방해하지 않는 다른 기들로 치환될 수 있다.

[0034] 적합한 방향족 화합물에는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 나프타센, 페릴렌, 코로넨 및 페난트렌이 포함되며, 그들 중에서 벤젠이 바람직하다.

[0035] 일반적으로, 방향족 화합물상에 치환체로서 존재할 수 있는 알킬 치환체는 1 내지 약 22개의 탄소원자, 일반적으로는 약 1 내지 8개의 탄소원자, 가장 일반적으로는 약 1 내지 4개의 탄소원자를 함유한다.

[0036] 알킬화제와 같은 적합한 알킬 치환된 방향족 화합물에는 톨루엔, 자일렌, 아이소프로필벤젠, 노르말 프로필벤젠 (n-프로필벤젠), 알파-메틸나프탈렌, 에틸벤젠, 메틸렌, 듀렌, 사이멘, 부틸벤젠, 슈도큐멘, o-다이에틸벤젠, m-다이에틸벤젠, p-다이에틸벤젠, 아이소아밀벤젠, 아이소헥실벤젠, 펜타에틸벤젠, 펜타메틸벤젠; 1,2,3,4-테트라에틸벤젠; 1,2,3,5-테트라메틸벤젠, 1,2,4-트라이에틸벤젠; 1,2,3-트라이메틸벤젠, m-부틸톨루엔; p-부틸톨루엔; 3,5-다이에틸톨루엔; o-에틸톨루엔; p-에틸톨루엔; m-프로필톨루엔; 4-에틸-m-자일렌; 다이메틸나프탈렌; 에틸나프탈렌; 2,3-다이메틸안트라센; 9-에틸안트라센; 2-메틸안트라센; o-메틸안트라센; 9,10-다이메틸페난트렌; 및 3-메틸-페난트렌이 포함된다. 고분자량 알킬방향족 탄화수소도 또한 출발 물질로서 사용될 수 있으며, 그 예로는 방향족 탄화수소와 올레핀 올리고머와의 알킬화에 의해 생성된 바와 같은 방향족 탄화수소가 포함된다. 이러한 생성물을 통상적으로 본 기술분야에서는 알킬레이트라 지칭되며, 그 예로는 헥실벤젠, 노닐벤젠, 도데실벤젠, 펜타데실벤젠, 헥실톨루엔, 노닐톨루엔, 도데실톨루엔, 펜타데실톨루엔 등이 포함된다. 매우 흔한 알킬레이트는 방향족 핵에 부착된 알킬기의 크기가 약 C₆ 내지 약 C₁₂에서 변하는 고비점 분획으로서 수득된다.

[0037] 실질적인 양의 벤젠, 톨루엔 및/또는 자일렌을 함유하는 리포메이트는 본 발명의 알킬화 공정에 특히 유용한 공급물을 구성한다.

[0038] 본 발명의 공정에 유용할 수 있는 알킬화제는 일반적으로는 알킬화가능한 방향족 화합물과 반응할 수 있는 하나 이상의 유용한 알킬화 지방족기를 가진 특징의 지방족 또는 방향족 유기 화합물을 포함한다.

[0039] 바람직하게, 본원에서 사용된 알킬화제는 1 내지 5개의 탄소원자를 가진 적어도 하나의 알킬화 지방족기를 갖는다. 이러한 알킬화제의 예는 에틸렌, 프로필렌, 부텐 및 펜텐과 같은 올레핀; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 펜탄올과 같은 (모노알콜, 다이알콜 및 트라이알콜을 포함한) 알콜; 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부티르알데하이드 및 n-발레르알데하이드와 같은 알데하이드; 및 메틸 클로라이드, 에틸 클로라이드, 프로필 클로라이드, 부틸 클로라이드 및 펜틸 클로라이드와 같은 알킬 할라이드이다.

[0040] 본 발명의 알킬화 공정에서 알킬화제로서 특히 유용한 것은 경질 올레핀의 혼합물이다. 적어도 80mol%의 알켄을 함유하는 농축 알켄 스트림 및 약 10mol% 내지 80mol%의 알켄을 함유하는 묽은 알켄 스트림의 혼합물이 본 발명에 사용될 수 있다. 따라서, 다양한 정제 스트림, 예를 들면 연료 가스, 에틸렌, 프로필렌 등을 함유하는 가스 플랜트 오프-가스, 경질 올레핀 및 정제 FCC 프로판/프로필렌 스트림을 함유하는 나프타 분해장치 오프-가스의 주요 구성성분인 에틸렌, 프로필렌, 부텐 및/또는 펜텐의 혼합물이 본원에서 유용한 알킬화제이다. 예를 들면, 대표적인 FCC 경질 올레핀 스트림은 하기 조성을 갖는다:

	wt%	mole%
에탄	3.3	5.1
에틸렌	0.7	1.2
프로판	4.5	15.3
프로필렌	42.5	46.8
아이소부탄	12.9	10.3
n-부탄	3.3	2.6
부텐	22.1	18.32
펜탄	0.7	0.4

[0041]

[0042] 본 발명의 공정으로부터 수득될 수 있는 반응 생성물은 벤젠과 에틸렌과의 반응으로부터 생성되는 에틸벤젠, 벤젠과 프로필렌과의 반응으로부터 생성되는 큐멘, 톨루엔과 에틸렌과의 반응으로부터 생성되는 에틸톨루엔, 톨루엔과 프로필렌과의 반응으로부터 생성되는 사이멘, 및 벤젠 및 n-부텐의 반응으로부터 생성되는 s-부틸벤젠을 포함한다. 바람직하게, 본 발명의 공정은 벤젠을 에틸렌으로 알킬화시킨 다음 다이에틸벤젠 부산물을 추가량의

벤젠으로 트랜스알킬화시켜 에틸벤젠을 제조하는 방법; 및 벤젠을 프로필렌으로 알킬화시킨 다음 다이아이소프로필벤젠 부산물을 추가량의 벤젠으로 트랜스알킬화시켜 큐멘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

- [0043] 본 발명의 한 가지 실시태양에서, 본 발명의 알킬화 공정은 유기 반응물, 즉, 알킬화가능한 방향족 화합물 및 알킬화제가 효과적인 알킬화 조건하에서, 예를 들면, 촉매 조성물의 고정층을 함유하는 흐름식 반응기내에서와 같은 적합한 알킬화 또는 트랜스알킬화 반응대역에서 알킬화 또는 트랜스알킬화 촉매와 접촉하도록 실시한다. 이러한 조건에는 약 0℃ 내지 약 500℃(32°F 내지 약 932°F), 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 300℃(122°F 내지 약 572°F), 보다 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 285℃(212°F 내지 약 545°F) 사이의 온도, 689 내지 4601 kPa-a(100 내지 667 psia), 바람직하게는 1500 내지 3500 kPa-a(218 내지 508 psia)의 압력, 0.1 내지 10hr⁻¹, 바람직하게는 0.2 내지 2hr⁻¹, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1hr⁻¹의 전체 반응기에 대한 알켄을 기준한 WHSV, 또는 10 내지 100hr⁻¹, 바람직하게는 20 내지 50hr⁻¹의 전체 반응기에 대한 알켄 및 벤젠 모두를 기준한 WHSV, 및 약 0.1:1 내지 약 50:1, 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 10:1의 알킬화제에 대한 알킬화가능한 방향족 화합물의 물비가 포함된다.
- [0044] 반응물은 기상으로 존재하거나 또는 부분적으로 또는 완전히 액상으로 존재할 수 있고 순수한, 즉, 다른 물질로 의도적으로 혼합되거나 희석되지 않을 수 있거나, 또는 그들 반응물은, 예를 들면, 수소 및 질소와 같은 운반 가스 또는 희석제의 보조하에 제올라이트 촉매 조성물과 접촉될 수 있다.
- [0045] 본 발명의 다른 실시태양에서는, 벤젠이 에틸렌으로 알킬화되어 에틸벤젠을 함유하는 알킬화 반응기 유출물을 생성한다. 알킬화 반응은 300°F 내지 600°F(약 150℃ 내지 316℃) 사이의 온도, 보다 바람직하게는 400°F 내지 500°F(약 205℃ 내지 260℃) 사이의 온도, 약 3000psig(20865 kPa) 이하, 보다 바람직하게는 400 내지 800psig(2869 내지 5600 kPa) 사이의 압력, 에틸렌 공급물을 기준하여 약 0.1 내지 20hr⁻¹, 보다 바람직하게는 0.5 내지 6hr⁻¹사이의 중량 시공속도(WHSV)(weight hourly space velocity), 및 1:1 내지 30:1, 보다 바람직하게는 약 1:1 내지 10:1의 알킬화 반응기내에서의 에틸렌에 대한 벤젠의 물비를 포함하는 조건하에서 액상에서 실시될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 또 다른 실시태양에서는, 벤젠이 프로필렌으로 알킬화되어 큐멘을 함유하는 알킬화 반응기 유출물을 생성한다. 알킬화 반응은 또한 약 482°F(250℃) 이하, 예를 들면 약 302°F(150℃) 이하, 예를 들면 약 50°F 내지 약 257°F(10℃ 내지 125℃)의 온도; 약 250 기압(25,000 kPa) 이하, 예를 들면, 약 1 내지 약 30기압(100 kPa 내지 3000 kPa)의 압력; 및 5hr⁻¹ 내지 약 250hr⁻¹, 바람직하게는 5hr⁻¹ 내지 50hr⁻¹의 방향족 탄화수소 중량 시공속도를 포함하는 액상조건하에서 일어날 수 있다.
- [0047] 본 발명에서 유용할 수 있는 알킬화 또는 트랜스알킬화 촉매는 바람직하게는 (미국 특허 제 4,954,325 호에 상세히 기술되어 있는) MCM-22, (미국 특허 제 5,250,277 호에 상세히 기술되어 있는) MCM-36, (미국 특허 제 5,236,575 호에 상세히 기술되어 있는) MCM-49, (미국 특허 제 5,362,697 호에 기술되어 있는) MCM-56, 및 (미국 특허 제 3,308,069 호에 상세히 기술되어 있는) 제올라이트 베타중에서 선택되는 결정성 분자체이다.
- [0048] 본 발명의 한 가지 실시태양은 알킬화 촉매의 선택에 기초하여 트랜스알킬화 촉매를 선택하거나 또는 그 반대로 선택하는 방법이다. 이들 두 가지 상호연관된 반응(알킬화 및 트랜스알킬화)중 한 가지 반응의 촉매를 선택함으로써, 바람직한 반응조건 및 상응하는 생성물 조성이 결정된다. 이들 두 가지 반응중의 한 가지 반응의 선택에 기초하여, 성취할 결과에 기초하여 또 다른 반응을 위한 촉매의 선택을 결정할 수 있다.
- [0049] 한 가지 실시태양에서, 본 발명은 하기 단계(a) 및 (b)를 포함하여, 알킬화 단계와 트랜스알킬화 단계를 갖는 공정을 위한 알킬화 촉매를 선택하는 방법에 관한 것이다:
- [0050] (a) FAU, *BEA, MWW, MTW 및 그들의 조합의 제올라이트 구조 타입을 가진 적어도 하나의 제올라이트를 갖는 트랜스알킬화 촉매를 선택하는 단계(이때, 트랜스알킬화는 약 0.5 내지 약 2.5 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화율 비를 수득하기에 충분한 온도 및 압력을 포함하는 조건하에서 유지된다); 및
- [0051] (b) 단계(a)의 온도보다 약 50℃ 이하의 온도에서부터 단계(a)의 온도보다 약 100℃ 이상의 온도까지의 온도범위에서 적어도 90mol%, 바람직하게는 95mol%, 보다 바람직하게는 99mol%의 알켄 전화율을 유지하기에 충분한 활성을 가진, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 및 그들의 조합중의 적어도 하나를 갖는 알킬화 촉매를 선택하는 단계.

- [0052] 또 다른 실시태양에서, 본 발명은 하기 단계(a) 및 (b)를 포함하여, 알킬화 단계 및 트랜스알킬화 단계를 갖는 공정을 위한 트랜스알킬화 촉매를 선택하는 방법에 관한 것이다:
- [0053] (a) 적어도 90mol%, 바람직하게는 95mol%, 보다 바람직하게는 99mol%의 알켄 전화율을 보장하는 온도 및 압력을 포함하는 조건하에서 유지되는, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 및 그들의 조합중의 적어도 하나를 갖는 알킬화 촉매를 선택하는 단계; 및
- [0054] (b) FAU, *BEA, MWW, MTW 및 그들의 조합의 제올라이트 구조 타입을 가진 적어도 하나의 제올라이트를 갖는 트랜스알킬화 촉매를 선택하는 단계(이때, 트랜스알킬화는 단계(a)의 온도보다 약 100℃ 이하의 온도에서부터 단계(a)의 온도보다 약 50℃ 이상의 온도까지의 온도범위에서 약 0.5 내지 약 2.5 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화율 비를 수득하기에 충분한 활성을 갖는다).
- [0055] 알킬화 반응기 유출물은 과량의 방향족 공급물, (에틸벤젠 또는 큐멘과 같은) 모노알킬화된 방향족 화합물, (폴리에틸벤젠 또는 폴리아이소프로필벤젠과 같은) 폴리알킬화된 방향족 화합물, 및 다양한 불순물을 함유한다. 방향족 공급물은 증류에 의해 회수되어 알킬화 반응기로 재순환된다. 일반적으로는, 재순환 스트림으로부터 소량의 방혈물(bleed)을 취하여 루프(loop)로부터 미반응 불순물을 제거한다. 벤젠 증류시의 저부 유출물을 더 증류하여 폴리알킬화된 생성물 및 다른 더 중질의 물질로부터 모노알킬화된 생성물을 분리한다.
- [0056] 본원에서 유용한 폴리알킬화된 방향족 화합물과 관련한 "폴리에틸벤젠(PEB)"이란 용어는 다이에틸벤젠(DEB) 및 트라이에틸벤젠(TEB)(이들은 예시적인 것으로 국한하려는 것은 아님)을 비롯하여 본 기술분야에 알려진 범주내에서 이해되어야 한다.
- [0057] 본원에서 유용한 폴리알킬화된 방향족 화합물과 관련한 "폴리아이소프로필벤젠(PIPB)"이란 용어는 다이아이소프로필벤젠(DIPB) 및 트리아이소프로필벤젠(TIPB)(이들은 예시적인 것으로 국한하려는 것은 아님)을 비롯하여 본 기술분야에 알려진 범주내에서 이해되어야 한다.
- [0058] 알킬화 반응기 유출물로부터 분리된 폴리알킬화된 생성물은 알킬화 반응기로부터 분리될 수 있거나 또는 분리될 수 없는 트랜스알킬화 반응기내에서 적합한 트랜스알킬화 촉매상에서 알킬화가능한 방향족 공급물과 반응한다. 본 발명에 따르면, 트랜스알킬화 촉매는 MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, 제올라이트 베타, 파우자사이트, 모데나이트, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, 제올라이트 Y, 울트라스테이블 Y(USY), 탈알루미늄화된 Y, 희토류 교환된 Y(REY), ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20 및 그들의 조합중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0059] 본 발명의 트랜스알킬화 반응은 폴리알킬화된 방향족 화합물이 추가의 알킬화가능한 방향족 화합물과 반응하여 추가의 모노알킬화된 생성물을 생성하도록 적어도 부분적인 액상조건하에서 실시한다. 적합한 트랜스알킬화 조건에는 100℃ 내지 260℃(212°F 내지 500°F)의 온도, 696 내지 5100 kPa-a(101 내지 740 psia)의 압력, 약 0.5 내지 200hr⁻¹의 폴리알킬화된 방향족 화합물의 중량을 기준한 WHSV, 및 0.5:1 내지 20:1의 알킬화가능한 방향족 화합물/폴리알킬화된 벤젠 중량비가 포함된다. 바람직하게, 트랜스알킬화 조건은 150℃ 내지 260℃의 온도 및 696 내지 4137 kPa-a(101 내지 600 psia)의 압력, 약 0.5 내지 100hr⁻¹의 폴리알킬화된 방향족 화합물의 중량을 기준한 WHSV, 및 1:1 내지 10:1의 폴리알킬화된 방향족 화합물에 대한 알킬화가능한 방향족 화합물의 몰비이다.
- [0060] 본 발명의 한 가지 실시태양에서, 알킬화 반응기와 트랜스알킬화 반응기사이의 열 집적부가 있다. 예를 들면, 알킬화 반응기로부터 유출되는 유출물을 이용하여 트랜스알킬화 반응기의 공급물 스트림을 가열할 수 있다. 알킬화 반응기로부터 유출되는 유출물을 이용하여 증기를 발생시킬 수도 있다. 본 발명의 다른 실시태양에서는, 알킬화 반응기와 트랜스알킬화 반응기사이의 열 집적부가 분리될 수 있다. 알킬화 반응기와 트랜스알킬화 반응기사이의 열 집적부를 분리하는 잇점은 알킬화 반응기의 조건이 트랜스알킬화 반응기의 조건에 대해 독립적으로 결정될 수 있다는 것이다. 따라서, 이들 두 가지 반응의 최적의 결과를 독립적으로 달성할 수 있다.
- [0061] 반응속도상수는 본 기술분야의 전문가들에게 공지된 방법을 이용하여 계산하였다. 그 개시내용이 본원에서 참고로 인용된 문헌[참조:"Principles and Practice of Heterogeneous Catalyst", J.M. Thomas, W.J. Thomas, VCH, 1st Edition, 1997]을 참고하시오. 반응속도상수는 반응조건(온도, 압력 및 WHSV)하에서 DEB 및 TEB 둘 모두에 대해 계산하였으며, 이어서 이들 두 가지 반응속도상수의 비를 계산하여 DEB 및 TEB 전화율의 상대적인 속도를 조사하였다. 반응은 DEB 및 TEB에 대해 제 1 차수이며 벤젠에 대해 제 0 차수인 것으로 추정되었는데, 이는 벤젠이 과량으로 존재하기 때문이다.
- [0062] 본 발명의 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 공정을 이용하여 실존하는 에틸벤젠 또는 큐멘 플랜트를 개조할 수

있다. 본 발명의 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 공정을 이용하여 실존하는 AlCl_3 또는 BF_3 플랜트를 개조할 수 있다. 이러한 개조는 실존하는 공정 및 촉매를 본 발명의 공정 및 촉매로 대체함으로써 달성될 수 있다. 실존하는 플랜트를 개조하는 잇점은 저비용이라는 점이다.

[0063] 본 발명의 한 가지 실시태양에서, 트랜스알킬화 촉매는 약 0.5 내지 약 4, 바람직하게는 약 0.5 내지 1.5, 보다 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1, 보다 더 바람직하게는 약 0.75 내지 약 1.25, 가장 바람직하게는 약 0.9 내지 약 1.2 범위의 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 속도상수에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 속도상수의 비를 수득하기에 충분한 조건하에서 유지된다. 다른 실시태양에서, 알킬화된 방향족 화합물은 큐멘이며, 이때 트라이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율에 대한 바이-알킬화된 방향족 화합물(들) 전화율의 전화율 비는 약 0.5 내지 약 1, 바람직하게는 약 0.5 내지 0.9, 가장 바람직하게는 약 0.6 내지 약 0.9의 범위이다.

[0064] 폴리알킬화된 방향족 화합물이 폴리아이소프로필벤젠이며 트랜스알킬화 반응기내에서 벤젠과 접촉반응하여 큐멘을 생성하는 경우, 트랜스알킬화 조건은 바람직하게는 50°F 내지 약 100°F(100°C 내지 200°C)의 온도, 20 내지 30barg(2100 내지 3100 kPa)의 압력, 공급물의 총량을 기준하여 10 내지 72hr⁻¹의 중량 시공속도, 및 1:1 내지 6:1의 벤젠/PIPB 중량비를 포함한다.

[0065] 폴리알킬화된 방향족 화합물이 폴리에틸벤젠이며 트랜스알킬화 반응기내에서 벤젠과 접촉반응하여 에틸벤젠을 생성하는 경우, 트랜스알킬화 조건은 바람직하게는 428°F 내지 약 500°F(220°C 내지 260°C)의 온도, 20 내지 30barg(2100 내지 3100 kPa-a)의 압력, 공급물의 총량을 기준하여 2 내지 6hr⁻¹의 중량 시공속도, 및 2:1 내지 6:1의 벤젠/PEB 중량비를 포함한다.

[0066] 트랜스알킬화 반응기로부터 유출되는 유출물은 알킬화 반응기 유출물과 블렌딩되고, 합해진 스트림이 증류되어 목적하는 모노알킬화된 생성물로 분리된다.

[0067] 이하, 하기의 실시예에서 본 발명을 기술할 것이다.

실시예

[0068] 실시예: PEB에서 EB로의 트랜스알킬화

[0069] 하기의 실시예에서 사용된 트랜스알킬화 공급물은 다음과 같이 제조하였다. 화학 등급 벤젠 및 파라- 및 메타-다이아이소프로필벤젠을 활성 알루미늄상에서 여과하여 정제하였다. 정제된 다이아이소프로필벤젠을 2:1의 중량비(파라:메타)로 혼합하였다. 정제된 벤젠 및 폴리아이소프로필벤젠을 2:1 중량비로 혼합한 다음 질소하에 저장하였다. 중량에 의한 조성으로 제공된 공급물의 가스 크로마토그래피(GC) 분석값을 하기 표 1에 나타내었다.

[0070] 2개의 촉매를 트랜스알킬화 반응에 대해 테스트하였다. 통상의 상용 트랜스알킬화 촉매(저활성 촉매)는 MOR의 구조 타입, 약 35의 Si/Al₂ 비, 약 390m²/g의 표면적을 가진 제올라이트를 사용하여 제조한 다음, 20wt% 알루미늄을 갖는 1/16" 직경의 실린더형 압출물로 성형한다. 고효성 트랜스알킬화 촉매는 FAU의 구조 타입, 약 30의 Si/Al₂ 비, 약 780m²/g의 표면적을 가진 제올라이트를 사용하여 제조한 다음, 20wt% 알루미늄을 갖는 1/16" 직경의 실린더형 압출물로 성형한다.

[0071] 하기 표 1에 나타난 바와 같은 조성을 갖는 액체 공급물은 눈금이 있는 격막펌프(calibrated diaphragm pump)를 사용하여 도입하였다. 12.7mm(1/2") 파이프를 반응 용기에 사용하였으며, 하향류식 배열에서 등온 모드로 동작하는 30 내지 35g의 촉매를 함유하였다. 모든 실험에서의 운전 압력은 3204 kPa-a(465 psia)였다. 온도, 중량 시공속도(WHSV) 및 벤젠:폴리에틸벤젠(B:PEB) 비는 상응하는 다이에틸벤젠(DEB) 및 트라이에틸벤젠(TEB) 전화율 및 그들의 상응하는 1차 속도상수(k)와 함께 표에 나타나 있다. 전체 생성물을 냉각한 다음, 불꽃 이온화 검출기가 장치된 오프-라인 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 그 결과가 하기 표 2에 나타나 있다.

표 1

성분	조성(wt%)
벤젠	60.0
에틸벤젠	0.1
m-다이에틸벤젠(m-DEB)	19.1
p-다이에틸벤젠(p-DEB)	9.3
o-다이에틸벤젠(o-DEB)	7.7
1,3,5-트라이에틸벤젠(135-TEB)	1.8
1,2,4-트라이에틸벤젠(124-TEB)	1.8
1,2,3-트라이에틸벤젠(123-TEB)	0.1

표 2

	저활성 촉매	고활성 촉매	고활성 촉매	고활성 촉매
T(°C)	240	200	207	200
B:PEB(mol:mol)	1.8	1.4	1.4	1.5
WHSV(hr ⁻¹)	1.4	1.5	1.5	1.3
DEB 속도상수(hr ⁻¹)	0.9	1.2	1.4	1.5
TEB 속도상수(hr ⁻¹)	0.2	1.0	1.6	1.7
DEB 전화율(wt%)	48%	59%	63%	65%
TEB 전화율(wt%)	16%	50%	67%	70%
중질물 수율(wt%)	1.8%	0.6%	0.7%	0.6%

본 발명의 고활성 트랜스알킬화 촉매는 3의 TEB 전화율에 대한 DEB 전화율의 비를 갖는 통상의 트랜스알킬화 촉매와 비교하여 놀라움게도 0.9 내지 1.18 범위의 TEB 전화율에 대한 DEB 전화율의 낮은 전화율비를 갖는다.

본 발명의 고활성 트랜스알킬화 촉매는 4.5의 TEB 속도상수에 대한 DEB 속도상수의 비를 갖는 통상의 트랜스알킬화 촉매와 비교하여 놀라움게도 0.875 내지 1.2 범위의 TEB 속도상수에 대한 DEB 속도상수의 낮은 속도상수비를 갖는다.

본원에서 언급된 모든 특허, 특허출원, 시험 절차, 우선권서류, 논문, 공보, 매뉴얼 및 기타 다른 문서는 그 개시내용이 본 발명과 모순되지 않는 한은 그러한 인용이 허용되는 범위까지 모두 참고로 인용된 것이다.

본원에서 수치 하한 및 수치 상한이 열거된 경우, 특정의 하한에서 특정의 상한까지의 범위가 고려된다.

지금까지 본 발명의 예시적인 실시태양만을 특별히 기술하였지만, 본 기술분야의 전문가들은 본 발명의 진의 및 범주를 벗어나지 않고서도 다양한 변형을 실시할 수 있다는 사실을 알고 있을 것이다. 따라서, 본원에 첨부된 특허청구범위의 범주가 본원에서 설명된 실시예 및 상세한 설명으로 국한된다기 보다는 차라리 본 기술분야의 전문가들에 의해 등가물로서 취급되는 모든 특징을 비롯하여 본 발명에 귀속되는 모든 특허가능한 신규성 특성을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.