



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0048971  
 (43) 공개일자 2014년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C10G 29/20* (2006.01) *C07C 2/66* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7003609  
 (22) 출원일자(국제) 2011년11월30일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2014년02월12일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/062635  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/028215  
 국제공개일자 2013년02월28일  
 (30) 우선권주장  
 PCT/US2011/048463 2011년08월19일 미국(US)

(71) 출원인  
**바저 라이센싱 엘엘씨**  
 미국 메사추세츠주 02111 보스턴 원 파이낸셜 센터  
 (72) 발명자  
**황, 샤이-유안 에이치.**  
 미국, 메사추세츠 02494, 니드햄, 에브린 로드 23  
**별크호프, 로날드**  
 미국, 텍사스 77008, 휴스턴, 헐키머 스트리트  
 1002  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**박희진**

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **가솔린의 벤젠 함량을 줄이기 위한 공정**

**(57) 요약**

정제 가솔린 스트림에 함유된 벤젠을 알킬화하기 위한 공정이 개시되는바, 그 정제 가솔린 스트림은 알킬화 반응 구역에서 알킬화된 유출물을 생산하기 위한 알킬화 조건들 하에서 하나 이상의 C2 내지 C5 올레핀들을 포함하는 알킬화제와 접촉한다. 그 알킬화 반응 구역은 적어도 제1 알킬화 반응단계와 제2 알킬화 반응단계를 구비하고, 비록 알킬화 반응 구역으로의 전체 투입물에서 알킬화제에 대한 알킬화가능 방향족의 몰 비가 1 미만이라도 제 1 및 제2 알킬화 반응 단계들 각각의 입구에서 알킬화제에 대한 알킬화가능 방향족의 몰비는 적어도 1.0이 되도록, 알킬화제의 일부분이 제1 및 제2 알킬화 반응 단계들 각각으로 투입된다.

(72) 발명자

**구아리노, 리차드, 에프.**

미국, 메사추세츠 02719, 페어헤이븐, 발삼 스트리트 7

**모이, 제이., 에릭**

미국, 메사추세츠 01560, 사우스 그래프톤, 브룩미도우 라인 10

**펠와니, 기타라**

미국, 메사추세츠 02472, 워터타운, 어파트먼트 #27, 화이즈 애브뉴 16

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

정제 가솔린 스트림에 함유된 벤젠을 알킬화 하는 공정으로서,

상기 공정은 알킬화 반응 구역(an alkylation reaction zone)에서 알킬화된 유출물을 생산하기 위한 알킬화 조건들 하에서 상기 정제 가솔린 스트림을 하나 이상의 C2내지 C5 올레핀들을 포함하는 알킬화제와 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 알킬화 반응 구역은 적어도 제1 알킬화 반응 단계(a first alkylation reaction stage)와 제2 알킬화 반응 단계를 구비하며, 비록 상기 알킬화 반응 구역으로의 전체 투입물에서 알킬화제에 대한 알킬화 가능 방향족의 몰 비가 1 미만이라도 상기 제1 및 제2 알킬화 반응 단계들 각각의 입구에서 알킬화제에 대한 알킬화 가능 방향족의 몰비는 적어도 1.0이 되도록, 상기 알킬화제의 일부분이 상기 제1 및 제2 알킬화 반응 단계들 각각으로 투입되는 것을 특징으로 하는 벤젠의 알킬화 공정.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 알킬화 반응 단계 각각의 입구에서 알킬화제에 대한 알킬화 가능 방향족의 몰비는 약 1.0 내지 약 2.0인 것을 특징으로 하는 벤젠의 알킬화 공정.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 알킬화된 유출물은 상기 제1 및 제2 알킬화 반응 단계들 그 어느 쪽으로도 재활용하지 않고 상기 알킬화 반응 구역에서 제거되는 것을 특징으로 하는 벤젠의 알킬화 공정.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 정제 가솔린 스트림은 개질유 또는 경질 나프타인 것을 특징으로 하는 벤젠의 알킬화 공정.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 알킬화제는 프로필렌인 것을 특징으로 하는 벤젠의 알킬화 공정.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 정제 가솔린 스트림은 적어도 10wt%의 벤젠을 포함하는 것을 특징으로 하는 벤젠의 알킬화 공정.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 알킬화된 유출물은 1부피% 미만의 벤젠을 포함하는 것을 특징으로 하는 벤젠의 알킬화 공정.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 알킬화된 유출물은 0.62부피% 미만의 벤젠을 포함하는 것을 특징으로 하는 벤젠의 알킬화 공정.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 알킬화된 유출물은 1,3,5-트리이소프로필벤젠(1,3,5-trisisopropylbenzene)의 끓는점보다 더 큰 끓는점을 갖는 2부피% 이하의 화합물(compounds)을 포함하는 것을 특징으로 하는 벤젠의 알킬화 공정.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 알킬화 반응 단계들 각각에서의 알킬화 반응은 MWW 제올라이트를 포함하는 촉매 위에서 일어나는 것을 특징으로 하는 벤젠의 알킬화 공정.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 정제 가솔린 스트림은 상기 접촉 동안 실질적으로 액상인 것을 특징으로 하는 벤젠의 알

킬화 공정.

**명세서**

**기술분야**

[0001] [0001] 본 발명은 가솔린의 벤젠 함량을 줄이기 위한 공정에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] [0002] 벤젠은 환경에 유해하다고 여겨진다. 그 결과로, 캘리포니아주 미국 환경 보호 기관은 가솔린에 존재할 수 있는 벤젠의 양을 제한하는 규정을 제정했다. 2011년 1월부터, 미국 MSAT-2 (Mobile Source Air Toxics: 차량 배출 공해물질) 규정은 이러한 가솔린 내의 연간 평균 벤젠 함량을 0.62부피%보다 크지 않는 수준으로 감소할 것을 요구할 것이다.

[0003] [0003] 가솔린의 벤젠 함량을 줄이기 위한 하나의 알려진 방안은 벤젠을 저급 올레핀을 사용하여 선택적으로 알킬화(alkylate)하는 것이다. 예를 들어, 홀터만 (Holtermann) 등의 미국 특허 번호 5,149,894는 가솔린 혼합물 저장물 (blend stock) 내에서 벤젠을 알킬화 벤젠(alkylated benzenes)으로 변환하는 공정을 설명한다. 이 공정은, 벤젠 함량이 감소된 알킬화 경질 탄화수소 스트림을 생성하기 위해, 제올라이트 SSZ-25를 함유하는 촉매의 존재 하에 벤젠 함유 가솔린 혼합물 저장물을 C2 내지 C4 올레핀 스트림과 접촉시키는 공정을 포함한다.

[0004] [0004] 쉹(Cheng) 등의 미국 특허 번호 5,545,788은 개질유의 알킬화(alkylation of reformat)에 의해 가솔린 내의 벤젠의 상당 부분을 제거하여 보다 환경에 적합한 가솔린을 생산하기 위한 공정을 설명한다. 그 공정은 제올라이트 촉매 MCM-49를 통해 낮은 온도에서 경질 올레핀 공급물(feed)을 사용하여 알킬화하는 것을 포함한다.

[0005] [0005] 유만스키(Umansky) 등의 미국 특허 번호 7,476,774는 에틸렌과 프로필렌을 포함하는 경질 올레핀들이, 정제 배출 가스(refinery off-gases)로부터 예컨대 촉매 크래킹 유닛으로부터 추출되어 예를 들어 벤젠 및 기타 단일 고리 방향족 화합물과 같은 경질 방향족 스트림 안으로 들어가고, 그 경질 방향족 스트림은 이후에 그 경질 올레핀과 반응하여 알킬방향족 함유 가솔린 끓는범위 제품(a gasoline boiling range product containing alkylaromatics)을 형성하는 공정을 설명한다. 알킬화 반응은, 예를 들어 MCM-22와 같은 MWW 계열(family) 제올라이트의 일 요소를 포함하는 촉매로, 고정 촉매층(a fixed catalyst bed)을 사용하여, 액상으로 수행된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] [0006] 그러나, 가솔린 내의 벤젠 수준을 제한할 뿐만 아니라, 현재 진행중인 규제는, 가솔린 끓는점 범위를 벗어난 끓는점을 갖는 중질 탄화수소 성분(heavy hydrocarbon components)으로 구성된 잔류물의 함량을 제한한다. 자동차 스파크-점화 엔진 연료에 대한 미국 표준 규격 (ASTM D4814)은 가솔린 제품의 잔류물(중질물)은 2부피% 이하를 요구하고 있다. 벤젠 규제가 더욱 엄격해짐에 따라, 그 중질물 레벨을 만족하는 것이 점점 문제가 되고 있는데, 그 이유는 가솔린 내의 벤젠을 알킬화하는 데 사용하는 경질 올레핀들이 바람직하지 않은 경쟁 반응, 예컨대 C6 내지 C8 올레핀들을 생산하는 올레핀 저중합체화(oligomerization) 반응을 겪을 수 있기 때문이다. 후속되는 방향족 알킬화 반응들로 인해 전형적인 가솔린 끓는점 범위를 벗어난 비등점을 갖는 중질 성분이 형성되는 결과로 이어진다.

[0007] [0007] 본 발명에 따르면, 개질유(reformat)나 경질 나프타와 같은 벤젠-함유 가솔린 스트림을 올레핀 알킬화제로 알킬화 시 원치 않는 중질 성분의 형성은, 그 알킬화 반응을 적어도 두 단계(two stages)로 수행하는 것과 각 단계의 투입물에서 알킬화가능 방향족의 알킬화제에 대한 몰 비가 적어도 1.0이 되도록 그 올레핀 투입물을 그 단계들 간에 나누는 것에 의해 감소될 수 있다.

**과제의 해결 수단**

[0008] [0008] 일 측면에 따르면, 본 발명은 정제 가솔린 스트림에 포함된 벤젠을 알킬화하는 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 알킬화 반응 구역에서 알킬화된 유출물을 생산하기 위한 알킬화 조건들 하에서 상기 정제 가솔린 스트림을 하나 이상의 C2 내지 C5 올레핀들을 포함하는 알킬화제와 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 알킬화 반

응 구역은 적어도 제1 알킬화 반응 단계와 제2 알킬화 반응 단계를 구비하며, 비록 그 알킬화 반응 구역에 대한 전체 투입물에서 알킬화제에 대한 알킬화가능 방향족의 몰 비가 1 미만이라도 상기 제1 및 제2 알킬화 반응 단계들 각각의 입구에서 알킬화제에 대한 알킬화가능 방향족의 몰 비는 적어도 1.0이 되도록, 예컨대 약 1.0에서 약 2.0까지가 되도록, 상기 알킬화제의 일부분이 상기 제1 및 제2 알킬화 반응 단계들 각각으로 투입된다.

- [0009] [0009] 상기 알킬화 반응 구역에서 나오는 상기 알킬화된 유출물은 상기 제1 및 제2 알킬화 반응 단계의 그 어느 쪽으로도 재활용하지 않고 상기 알킬화 반응 구역에서 제거될 수도 있다.
- [0010] [0010] 상기 정제 가솔린 스트림은, 예를 들어, 개질유 또는 경질 나프타일 수 있다. 상기 알킬화제는 예를 들어 프로필렌일 수 있다.
- [0011] [0011] 상기 정제 가솔린 스트림은 적어도 10 wt %의 벤젠을 포함할 수 있다. 상기 반응 구역에서 나오는 상기 유출물은 1부피% 미만의 벤젠, 예를 들어, 0.62부피% 미만의 벤젠을 포함할 수 있다.
- [0012] [0012] 상기 반응 구역에서 나오는 알킬화된 유출물은 1,3,5-트리이소프로필벤젠(1,3,5-trisisopropylbenzene)의 끓는점보다 더 큰 끓는점을 갖는 2부피% 이내의 화합물(compounds)을 포함한다.
- [0013] [0013] 상기 제1 및 제2 알킬화 반응 단계들 각각에서의 상기 알킬화 반응은 MWW 제올라이트를 포함하는 촉매 위에서 일어날 수 있다.
- [0014] [0014] 상기 정제 가솔린 스트림은 상기 알킬화 반응 영역에서 상기 알킬화제와 접촉하는 동안 실질적으로 액상일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0015] [0015] 정제 가솔린 스트림에 포함된 벤젠을 알킬화함에 있어서, 본 발명에 따른 2-반응기 시스템은 높은 벤젠 변환율과 낮은 중질물 생성(heavies make) 모두를 동시에 달성할 수 있다. 또한, 과잉 벤젠 및/또는 중질물을 제거하기 위한 반응기 유출물의 분별증류 없이 < 0.62부피% 벤젠 함량과 < 2부피% 증류 잔류물 사양 둘 다를 동시에 만족하는 가솔린 제품을 생산할 수 있다. 나아가, 반응기 입구의 프로필렌 대 방향족 (A/P) 몰 비가 중질물 생산에 영향을 미치는 주요 요인임을 알게 되었기에, 반응기 입구의 프로필렌에 대한 방향족 비를 제어함으로써, 프로필렌 저중합체화 반응과 중질물 생성을 제어할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0016] [0015] 벤젠 함량을 줄이기 위해 알킬화되는 정제 스트림들은 벤젠 및 알킬 벤젠들을 포함한다. 이러한 스트림의 예들은 개질유(reformates)와 나프타 스트림들, 특히 경질 나프타 스트림들(통상적으로 약 40°C부터 약 150°C까지의 범위에서 끓음)을 포함한다. 정제 스트림들의 혼합물들(blends)도 알킬화될 수 있다.
- [0017] [0016] 개질유(reformates)는 그들의 높은 방향족 화합물 함량 탓에 높은 옥탄가를 갖는다. 그러나 예컨대 4 내지 6 wt% 정도의 개질유 내 고농도 벤젠 때문에 개질유의 활용처는, 환경적 고려로 인해 가솔린 제품에 저레벨 벤젠(1 부피%보다 높지 않음)을 요구하는 경우, 혼합 성분(blending component)으로 제한될 수 있다. 개질유 내의 벤젠 함량을 줄이기 위한 다양한 노력들, 예를 들어 선택적 수소첨가(selective hydrogenation), 고온 유체층(fluid-bed) MBR, 및 메탄올로 하는 개질유 알킬화 등은 모두 C5+ 비 방향족 화합물의 원치 않는 크래킹과 관련된 옥탄 손실이나 전체 액상 제품 손실을 겪는다.
- [0018] [0017] 본 발명은 벤젠 함유 개질유들 및 기타 다른 정제 스트림들이 벤젠 함량을 줄이기 위해 알킬화에 의해 처리되는 공정에 관한 것이다. 예컨대 크실렌과 같이 더 높은 비등점 방향족들의 원치 않는 알킬화를 최소화할 수 있다.
- [0019] [0018] 본 발명이 채용한 그 촉매는 MWW 멤버 계열 제올라이트를 포함할 수 있다. 그 MWW계열의 제올라이트들은 미국특허번호 7,476,774에 개시되어 있다.
- [0020] [0019] 본 발명에 사용하기에 적합한 알킬화제의 예로는, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 부틴(butenes), 그리고 펜틴(pentenes)과 같은 올레핀들이다. 경질 올레핀들의 혼합물들은 본 발명의 알킬화 공정에서 알킬화제들로서 특히 유용하다. 따라서, 에틸렌, 프로필렌, 부틴 및/또는 펜틴의 혼합물들은, 다양한 정제 스트림들 예를 들면, 연료 가스, 에틸렌과 프로필렌 등을 함유하는 가스 플랜트 폐가스(off-gas), 경질 올레핀들을 함유하는 나프타 크래커 폐가스(off-gas), 정제 FCC 프로판/프로필렌 스트림들, 그리고 FCC 폐가스(off-gas) 등의 주요 구성물로서, 여기서는 알킬화제로서 유용하다. 알킬화제로서 사용하기에 적합한 올레핀 함유 스트림들의 실시예들의 조

성물들은 예컨대 미국 특허번호 7,476,774에 설명되어 있다.

- [0021] [0020] 알킬화 공정은, 유기 반응물들 즉, 알킬화 가능 방향족 화합물과 알킬화제가, 서로 직렬 연결된 적어도 제1 알킬화 반응 단계와 제2 알킬화 반응 단계를 포함하는 적절한 반응 구역에서, 제올라이트 촉매 구성물과 접촉하게 되도록 수행된다. 예를 들어, 알킬화 공정은 촉매 구성물의 제1 및 제2 고정층(fixed beds)을 포함하는 흐름 반응기에서 수행될 수도 있다. 그 가솔린 투입물 전부가 제1 알킬화 단계에 투입되는 동안, 동일 분량의 알킬화제가 각 반응 단계로 투입된다. 이런 식으로, 비록 그 공정에 대한 전체 투입물에서 알킬화제에 대한 알킬화 가능 방향족의 몰 비가 1 미만이지만, 제1 및 제2 알킬화 반응 단계들 각각의 입구에서 알킬화제에 대한 알킬화 가능 방향족의 몰 비는, 예컨대 1에서 2까지이고, 적어도 1.0이다.
- [0022] [0021] 알킬화 공정은 대표적으로 약 0°C부터 약 500°C까지의 온도, 예를 들어, 약 50°C와 약 250°C 사이의 온도와, 약 0.2기압에서 약 250기압까지, 예를 들어, 약 1기압에서 약 25기압까지의 압력, 0.1 hr<sup>-1</sup>과 500 hr<sup>-1</sup> 사이, 예를 들어, 0.5hr<sup>-1</sup>에서 100hr<sup>-1</sup> 사이의 공급물 중량 시간당 공간 속도(feed weight hourly space velocity: WHSV)를 포함하는 조건 하에서 수행된다. 후자의 WHSV는 활성 촉매(및 결합제(binder)(있는 경우))의 총중량에 근거한 것이다.
- [0023] [0022] 반응물들은 증기상(vapor phase)이거나 액상(liquid phase) 또는 액상과 증기상의 혼합 상태일 수 있다. 반응물은 순수하다(neat) 즉, 다른 물질과 의도적으로 혼합 또는 희석하지 않은 것일 수 있거나, 또는 그것들은 예를 들어, 수소나 질소와 같은 운반 기체나 희석제의 도움으로 제올라이트 촉매 구성물과 접촉할 수 있다.
- [0024] 촉매 시스템
- [0025] [0023] 본 공정의 그 알킬화에 사용되는 촉매 시스템은 바람직하게는 MWW계열 (family) 제올라이트에 기반한 것인데, 왜냐하면 이들 촉매들은 경질 올레핀들 특히 프로필렌을 사용하여 원하는 방향족 알킬화 반응에 우수한 활성을 나타내기 때문이다. 그렇지만, 정제 벤젠과 프로필렌으로부터 석유화학적 쿠민(petrochemical cumene)의 제조에 관한 미국 특허번호 3,755,483 및 4,393,262에서 설명하고 있는 것처럼 ZSM-12에 기반한 촉매들 또는 미국 특허 4,891,458에서 설명하는 제올라이트 베타에 기반한 촉매들--이들 모두는 프로필렌에 의해 경질 방향족들의 알킬화에 관해 활성을 갖는 것으로 보고됨--을 비롯하여 다른 분자체 촉매들(molecular sieve catalysts)을 이 같은 알킬화를 위해 사용하는 것도 가능하다.
- [0026] MWW 제올라이트
- [0027] [0024] 제올라이트 물질의 MWW 계열은 독특하고 흥미로운 촉매 특성을 나타내는 특징적인 프레임워크 구조를 가졌다라는 인식을 얻었다. MWW 토폴로지는 두 개의 독립적인 세공계(pore system)로 구성된다: 즉, 10-멤버 링 창들(ten-member ring [10 MR] windows)을 통해 서로 연결된 12 MR 슈퍼 케이지들(super cages)로 구성된 제2의 2차원 세공계에 의해 서로 분리된 사인파형(sinusoidal) 10-멤버 링 [10 MR] 2차원 채널이다. MWW 프레임워크의 결정계(crystal system)는 육각형이고, 분자들은 제올라이트에서 [100] 방향을 따라 확산한다, 즉 그 세공들(pores) 간에 c방향을 따라서는 주고받는것(communication)이 없다. MWW형 제올라이트들의 육각관형 결정에 있어서, 그 결정들은 c방향을 따라 상대적으로 적은 수의 단위들로 형성되며, 그런 것의 결과로서, 촉매 활성화의 많은 부분은 그 결정들의 외부 표면상에 컵-모양의 공동 형태로 위치해 있는 활성 사이트들 때문이다. 이러한 MCM-22 계열의 어떤 멤버들의 내부 구조에서, 컵-모양의 공동들은 함께 결합하여 슈퍼케이지(super cage)를 형성한다. 제올라이트들의 MCM-22 계열은 ‘Science 264, 1910-1913 [1994]’ 에서 레오노비츠 등(Leonovicz et. al)이 한 초기 발표 이후 상당한 과학적 관심을 끌었으며 그 계열의 제품군은 PSH 3, MCM-22, MCM-49, MCM-56, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, 그 밖에 다른 것들과 같은 많은 제올라이트 물질을 포함한다는 사후 인식(로보 등(Lobo et. al)등 AIChE 연례 회의 1999 년, 논문 292J)을 받아오고 있다.
- [0028] [0025] MCM-22 계열의 다양한 멤버들 간의 관계는 많은 출판물에 설명되어 있다. 그 계열의 중요한 멤버는 MCM-22, MCM-36, MCM-49 및 MCM-56이다. 실리카, 알루미늄, 나트륨, 그리고 헥사메틸렌 이민을 포함하는 혼합물로부터 유기 템플릿으로서 최초로 합성될 때, 그 초기 제품은 최초 합성 혼합물의 실리카:알루미늄의 비에 따라 MCM-22 전구체 또는 MCM-56이 될 것이다. 20보다 큰 실리카:알루미늄의 비에서는 H-결합 수직 정렬 층들로 구성된 MCM-22 전구체가 생산되는 반면, MCM-56의 무작위 방향성 비결합 레이어들(non-bonded layers)은 더 낮은 실리카:알루미늄 비에서 생산된다. 이들 물질들은 모두 가교제(a pillaring agent)의 사용에 의해 팽윤성 물질

(swollen material)로 변환될 수도 있고, 소성처리 시에(on calcination) 이것은 MCM-36의 층상, 주상 구조(laminar, pillared structure)를 유도한다. 합성된(as-synthesized) MCM-22 전구체는 소성처리에 의해 MCM-22로 직접 변환될 수 있는바, MCM-22는 무작위 방향성의 합성된 MCM-56의 결정화에 의해 얻어지는 중간 산물인, 소성처리된 MCM-49와 동일하다. MCM-49에서, 레이어들은 소성된 MCM-22/MCM-49 물질들에서 발견되는 것보다 약간 더 큰 층간 간격으로 공유 결합되어 있다. 그 합성된 MCM-56은 소성된 MCM-56을 형성하기 위해 소성될 수도 있는바, 그 소성된 MCM-56은 층상 구조라기보다는 오히려 무작위 방향성을 갖는 구조를 갖는 점에서 소성된 MCM-22/MCM-49와는 다른 특징을 갖는다. 특히 문헌에서 MCM-22는 미국 특허번호 5,250,777; 5,284,643 및 5,382,742에서 뿐만 아니라 미국 특허번호 4,954,325에서도 설명되고 있다. MCM-49는 미국 특허번호 5,236,575에 설명되어 있고; MCM-36은 미국 특허번호 5,229,341에 설명되어 있으며; MCM-56은 미국 특허번호 5,362,697에 설명되어 있다.

[0029] [0026] 촉매 시스템의 MWW 성분으로 사용하기 위한 바람직한 제올라이트 물질은 MCM-22이다. MCM-22는 이전에 촉매로서 사용된 바가 없이 깨끗한 것(fresh)으로 사용되거나 또는 이와 달리 재생된 MCM-22가 사용될 수도 있다. 재생된 MCM-22는 적합한 것으로 알려진 촉매 공정들 중 아무 것에서 사용된 후에 사용될 수 있으나, 본 응축 공정에서 매우 효과적이라고 알게 된 재생 MCM-22의 한 가지 형태는, 보통은 알킬화 및 트랜스알킬화(transalkylation)와 같은 반응들을 사용하여, 에틸벤젠 또는 쿠민과 같은 방향족의 생산에 이전부터 사용해왔던 MCM-22이다. 쿠민 생산(알킬화) 공정은 미국 특허번호 4,992,606호(Kushnerick 외)에 개시되어 있다. 에틸벤젠 생산 공정들은 미국 특허번호 3,751,504 (Keown); 미국 특허번호 4,547,605 (Kresge); 그리고 미국 특허번호 4,016,218 (Haag)에 설명되어 있고; 미국 특허번호 4,962,256; 4,992,606; 4,954,663; 5,001,295; 및 5,043,501은 PSH-3 또는 MCM-22와 같은 MWW 제올라이트를 포함하는 촉매들 위에서 여러 가지 알킬화제로 방향족 화합물들을 알킬화하는 것을 설명한다. 미국 특허번호 5,334,795는 MCM-22로 에틸벤젠을 액상으로 합성하는 것을 설명한다.

[0030] [0027] MCM-22 촉매들은, 방향족 생산 공정에서 촉매로 사용된 후, 다른 제올라이트 촉매들에 대해서도 사용된 것과 비슷한 종래의 공기 산화 기술들에 의해 재생될 수 있다.

[0031] 촉매 매트릭스

[0032] [0028] 제올라이트 성분뿐만 아니라, 그 촉매도 대개는 촉매에 충분한 힘을 줄뿐만 아니라 그 촉매 내에 원하는 다공성 특성을 제공하기 위해 매트릭스 물질이나 결합제를 포함한다. 그러나 고효율 촉매는 예를 들면 미국 특허번호 4,908,120에 설명된 것과 같은 적절한 압출 기술들의 사용에 의해 무-결합제(binder-free) 형태로 제형화 될 수 있다. 매트릭스 물질들은, 사용 시, 알루미늄, 실리카, 실리카 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 그리고 분자체 촉매들의 제형(formulation)에 흔히 사용되는 다른 무기산화물 물질을 적절히 포함한다. 본 공정에서 사용하기 위해, 완성된 매트릭스화 촉매 내의 제올라이트, 예컨대 MCM-22 또는 ZSM-5 타입 (중간 세공 크기) 제올라이트의 레벨은 통상적으로 20~70중량%일 것이고, 대부분의 경우에는 25~65중량%일 것이다. 매트릭스화 촉매의 제조에 있어서, 활성 재료(active ingredient)는 통상적으로 촉매와 매트릭스의 수성 현탁액을 사용하여 매트릭스 물질과 반죽되고, 그 후에 활성 성분과 그 매트릭스는 예를 들어 실린더들, 빈 실린더들, 삼엽형(trilobe), 사엽형(quadlobe) 등과 같은 원하는 형상으로 압출된다. 점토와 같은 결합제 물질이 상기 반죽하는 동안에 압출을 용이하게 하고 최종 촉매 물질의 강도를 증가시키고 그리고 다른 바람직한 고체 상태 특성들을 부여하기 위해 추가될 수 있다. 점토의 양은 보통 전체 완성된 촉매의 10 중량 %를 초과하지 않는다. 비구속된(unbound) (또는, 이를 대신하여, 자기-구속된(self-bound)) 촉매들이 미국 특허번호 4,582,815에 설명된 압출 방법에 의해 적합하게 생산되는데, 그 방법 및 그 방법을 사용하여 얻어진 압출 제품들에 관한 설명을 참조하고자 한다. 거기에서 설명된 그 방법은 종래의 압출 장비에서 높은 구속 강도를 갖는 압출물들이 생산될 수 있도록 하며, 따라서 그 방법은 실리카가 풍부한 촉매들을 생산하기에 적합하다. 그 촉매들은 수산화 나트륨과 같은 기본 재료 0.25 내지 10 중량 %가 있는 상태에서 그 제올라이트를 물과 반죽하여 25~75 중량 %의 고체 수준으로 생산된다. 더 자세한 사항은 미국 특허번호 4,582,815에서 찾을 수 있다.

[0033] 비교 실시례 1

[0034] [0029] 고정층 관류식 반응기(a fixed bed once-through reactor)에서 프로필렌으로 개질유 스트림을 포함하는 합성 벤젠의 알킬화를 수행하였다. 그 반응기에는 고정층 알킬화 촉매를 장전하였다. 그 합성 개질유 투입물

은 15% 벤젠, 4% 톨루엔 그리고 81% n-헵탄으로 구성되고, 시간당 100그램의 흐름률로 그 반응기 안으로 투입하였고, 그리고 프로필렌 충전물을 투입하기 전에 그 반응기를 200℃의 반응온도까지 가열하였다. 액상 운전을 보장하기 위해 그 반응기 압력은 그 반응 혼합물의 증기압 이상으로 유지하였다. 반응기 성능을 세 가지 다른 프로필렌 충전물에서 평가하였다. 그 결과를 표 1에 정리하였는데, 여기서 충전물은 1A, 1B, 그리고 1C로 표시하였다.

표 1

[0035]

케이스	1A	1B	1C
프로필렌에 대한 투입방향족의 비 (몰)	0.92	0.80	0.65
반응기 입구에서 프로필렌에 대한 방향족 비 (몰)	0.92	0.80	0.65
유출 벤젠 (부피 %)	2.3	1.6	0.70
유출 중질물들 (부피 %)	0.8	1.3	2.9
벤젠 변환률 (%)	82	87	94

[0036]

[0030] 표 1에 나타낸 것처럼, 프로필렌 충전물이 증가함에 따라 반응기 유출물 속의 벤젠 함량은 감소하였다. 그렇지만, 유출 중질물 함량 역시 프로필렌 충전물을 증가시키기에 따라 증가하였고, 목표치 0.62 부피% 벤젠 함량에 도달하기 이전에 2부피% 를 초과하였다. 그 중질물 내용물은 1,3,5-트리스이소프로필벤젠보다 더 높은 끓는 점을 갖는 모든 화합물들을 포함한다. 그러므로 이러한 반응기 시스템은 높은 벤젠 변환률과 낮은 중질물 생성 (heavies make)을 동시에 달성할 수 없고, 그리고 과잉 벤젠 및/또는 중질물을 제거하기 위한 반응기 유출물의 분별증류 없이 < 0.62 부피% 벤젠 함량과 < 2 부피% 증류 잔류물 사양 모두를 만족하는 가솔린 제품을 생산할 수 없다.

[0037]

실시예 2

[0038]

[0031] 제2 반응기를 비교 실시예 1의 제1 반응기의 다운스트림에 직렬로 연결하였다. 개질유 투입물을 제1 분량의 동일 프로필렌 충전물과 함께 제1 반응기에 투입하였다. 제1 반응기의 유출물을 제2 동일분량의 프로필렌 충전물과 함께 제2 반응기에 투입하였다. 비교 실시예 1에서 설명한 동일한 합성 개질유 투입물을 시간당 100그램의 흐름률로 제1 반응기 안으로 도입하였고, 그 반응기들은 프로필렌 충전물을 도입하기 전에 200℃의 반응온도까지 가열하였다. 반응기 압력은 액상 운전을 보장하기 위하여 반응 혼합물의 증기압 이상으로 유지하였다. 반응기 성능을 세 가지 다른 프로필렌 충전물에서 평가하였으며, 프로필렌 충전물은 두 반응기 간에 똑같이 분배하였다. 결과는 표 2에 정리되어 있으며, 그 표에서 충전물은 2A, 2B, 그리고 2C로 표시되어 있다.

표 2

[0039]

충전물	2A	2B	2C
프로필렌에 대한 투입방향족의 비 (몰)	0.80	0.70	0.66
각 반응기 입구에서 프로필렌에 대한 방향족 비 (몰)	1.6	1.4	1.3
유출 벤젠 (부피 %)	1.4	0.82	0.59
유출 중질물들 (부피 %)	0.8	1.3	1.7
벤젠 변환률 (%)	89	93	95

[0040]

[0032] 프로필렌 투입물이 두 반응기 간에 균등하게 분배되어 제1 반응기에서 완전히 소비되는 동안 합성 개질유 투입물이 두 반응기를 통과하였으므로, 두 반응기 각각의 입구에서 프로필렌에 대한 방향족의 비는 전체 투입물에서 그것의 두 배였다. 표 2에 나타낸 것처럼, 비교 실시예에서 나타낸 것과 비슷한 형태로, 프로필렌 충전물이 증가함에 따라 반응기 내 벤젠 함량은 감소하고 중질물 함량은 증가하였다. 그렇지만 이 실시예에서 벤젠 함량은 그 중질물 함량이 2 부피% 한계치를 초과하기 전에 원하는 < 0.62 부피 % 수준에 도달하였다. 그러므로 이 실시예에서 채용한 2-반응기 시스템은 높은 벤젠 변환율과 낮은 중질물 생성 모두를 동시에 달성할 수 있음을 보여주었고, 과잉 벤젠 및/또는 중질물을 제거하기 위한 반응기 유출물의 분별증류 없이 < 0.62부피% 벤젠 함량과 < 2부피% 증류 잔류물 사양 둘 다를 만족하는 가솔린 제품을 생산하였다. 비교 실시예 1과 본 실시예 2

의 결과를 비교하는 것에 의해, 반응기 입구의 프로필렌 대 방향족 (A/P) 몰비가 중질물 생산에 영향을 미치는 주요 요인임을 알게 되었다. 상기 A/P 비가 낮아짐에 따라, 더욱더 많은 프로필렌이 저중합체화되고 분해된다 (oligomerizes and cracks). 한편, 이들 저중합체는 벤젠 및 알킬화된 벤젠들과 반응하여 중질물을 형성한다. 반응기 입구의 프로필렌에 대한 방향족 비를 제어함으로써, 프로필렌 저중합체화 반응과 중질물 생성을 제어할 수 있다.