(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0106529
(43) 공개일자 2007년11월01일

(51) Int. Cl.
C07C 15/073(2006.01) *C07C 2/24*(2006.01)
C07C 2/64(2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7019183
(22) 출원일자 2007년08월22일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2007년08월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/005408
국제출원일자 2006년02월15일
(87) 국제공개번호 WO 2006/093674
국제공개일자 2006년09월08일
(30) 우선권주장
11/066,951 2005년02월25일 미국(US)

(71) 출원인
피나 테크놀러지, 인코포레이티드
미국, 텍사스주 77598, 휴스톤, 피.오.박스 674412
(72) 발명자
벌터, 제임스, 알.
미국, 텍사스 77573-6503, 리그 시티, 제사민 웨이 422
켈리, 케빈, 피.
미국, 텍사스 77546, 프렌즈우드, 리 케니언 드라이브 16018
(74) 대리인
박경재

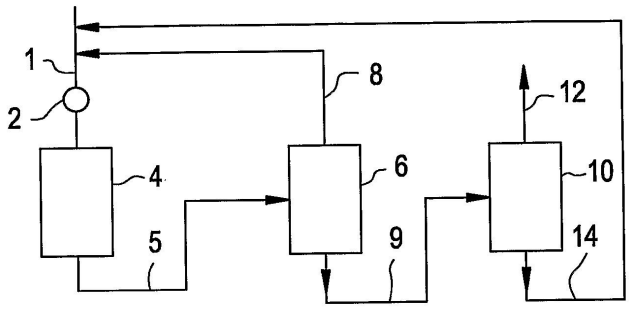
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 임계 상 알킬화 공정

(57) 요 약

본 발명은 세륨-촉진된 제올라이트 베타를 포함하는 분자체 방향족 알킬화 촉매를 함유하는 반응대 내의 임계상인 벤젠의 에틸화에 의한 에틸벤젠의 생산을 위한 공정에 관한 것이다. 폴리에틸벤젠은 반응대 내로 공급되고, 20-500 범위의 실리카/알루미나 몰비를 갖는 세륨-촉진된 제올라이트 베타와 접촉하게 된다. 반응대는 제올라이트 베타 촉매의 존재 하에 벤젠의 에틸화 및 폴리에틸벤젠과 벤젠의 트랜스알킬화를 유발하도록 벤젠이 초임계상인 온도 및 압력 조건들에서 작동된다. 알킬화 생성물은 60중량% 이하의 에틸벤젠의 더 무거운 알킬화 부산물들의 부속 생산에 의해 주요 생성물로서 에틸벤젠을 함유하는 것으로 생산된다. 알킬화 반응대는 란탄에 의해 촉진된 제올라이트 베타에 대해 대응하는 수율의 부산물의 1/2 이하인 에틸벤젠에 대해 상대적으로 프로필벤젠 및 부틸 벤젠의 복합체 부산물 수율을 제공하는 조건들 하에 작동된다. 임계상 알킬화 반응대 내의 에틸벤젠의 생산은 반응대로 되돌리는 반응 생성물의 폴리알킬화된 방향족 성분의 재순환에 의해 참여된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 벤젠을 함유한 방향족 피드스톡을 반응대로 공급하고 반응대에서 0.25-5.0 범위 내의 세륨/알루미늄 원자비를 제공하는 양의 세륨을 함유한 세륨촉진된 제올라이트 베타 분자체 알킬화 촉매와 접촉시키는 단계;

(b) 상기 반응대로 폴리에틸벤젠 공동-피드를 공급하는 단계;

(c) 에틸렌을 상기 반응대에 공급하는 단계;

(d) 소량의 더 무거운 알킬화 부산물들의 부수적인 생산에 의한 주요 생성물로서 에틸벤젠을 함유하는 알킬화 생성물을 생산하는 제올라이트 베타 알킬화 촉매의 존재 하에 벤젠은 벤젠의 에틸화 및 폴리에틸벤젠과 벤젠의 트랜스알킬화를 유발하는 초임계상인 온도 및 압력 조건들에서 상기 반응대를 작동시키는 단계; 및

(e) 상기 반응대로부터 상기 알킬화 생성물을 회수하는 단계를 포함하는, 에틸벤젠의 생산 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 에틸렌은 1-15 범위 내에서 벤젠/에틸렌 몰비를 제공하는 양으로 반응 구역 내에 공급되는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 벤젠 대 에틸렌 몰비는 10 미만인 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 벤젠 대 에틸렌 몰비는 2-5인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 베타는 50-150 범위 내의 실리카/알루미나 몰비를 갖는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 베타는 0.5-1.5 범위 내의 세륨/알루미늄 원자비를 갖는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 반응대는 에틸벤젠인 액체상인 온도 및 압력 조건들에서 작동되는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 알킬화 반응대는 동일한 온도 및 압력 조건들 하에 세륨-촉진된 제올라이트 베타 촉매의 세륨/알루미늄 원자비와 적어도 동일한 란탄/알루미늄 원자비로 란탄에 의해 촉진된 제올라이트 베타에 대해 프로필벤젠 및 부틸벤젠의 대응하는 복합체 부산물 수율보다 적은 프로필벤젠 및 부틸벤젠의 복합체 부산물 수율을 제공하는 온도 및 압력 조건들 하에 작동되는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 알킬화 반응대는 동일한 온도 및 압력 조건들 하에 상기 촉매의 세륨/알루미늄 원자비와 적어도 동일한 란탄/알루미늄 원자비로 란탄에 의해 촉진된 제올라이트 베타 촉매에 대해 프로필벤젠 및 부틸벤젠의 대응하는 부산물 수율의 1/2 이하인 프로필벤젠 및 부틸벤젠의 복합체 부산물 수율을 제공하는 온도 및 압력 조건들 하에 작동되는 것인 방법.

청구항 10

(a) 세륨-촉진된 제올라이트 베타 방향족 알킬화 촉매를 함유하는 알킬화 트랜스알킬화 반응대를 제공하는 단계;

(b) 상기 알킬화 트랜스알킬화 반응대에 벤젠, 폴리에틸벤젠 및 에틸렌을 함유하는 피드스톡을 공급하는 단계;

(c) 벤젠, 에틸벤젠 및 폴리에틸벤젠의 혼합물을 함유하는 반응 생성물을 생산하기 위해 상기 세륨-촉진된 제올라이트 베타 알킬화 촉매의 존재 하에 벤젠은 벤젠의 에틸화 및 폴리에틸벤젠과 벤젠의 트랜스알킬화를 유발하는 초임계상인 온도 및 압력 조건들에서 알킬화 트랜스알킬화 반응대를 작동시키는 단계;

(d) 알킬화된 생성물로부터 에틸벤젠의 분리 및 회수를 위해서 및 디에틸벤젠을 포함하는 폴리알킬화된 방향족 성분의 분리 및 회수를 위해 상기 알킬화 트랜스알킬화 반응대로부터 반응된 생성물을 회수하고, 상기 생성물을 상기 알킬화 트랜스알킬화 반응대로부터 회수대로 공급하는 단계;

(e) 상기 폴리알킬화된 방향족 성분 중의 디에틸벤젠을 포함하는 폴리알킬화된 방향족 성분의 적어도 일부를 상기 알킬화/트랜스알킬화 반응대로 재순환시키는 단계; 및

(f) 환원된 디에틸벤젠 함량 및 증진된 에틸벤젠 함량을 갖는 불균형 생성물을 생산하기 위해 상기 폴리알킬화된 방향족 분획의 불균형을 유발하도록 상기 알킬화/트랜스알킬화 반응대에 벤젠의 공급을 계속하는 단계를 포함하는 에틸벤젠의 생산 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 세륨-촉진된 제올라이트 베타 알킬화 촉매는 50-150 범위 내의 실리카/알루미나 몰비를 갖는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 촉매는 0.25-1.25 범위의 세륨/알루미늄 원자비를 갖는 것인 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 세륨-촉진된 제올라이트 베타는 실리카 결합재에 의해 형성되는 것인 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 알킬화 반응대는 동일한 온도 및 압력 조건들 하에 상기 세륨-촉진된 제올라이트 베타 촉매의 세륨/알루미늄 원자비와 적어도 동일한 란탄/알루미늄 원자비로 란탄에 의해 촉진된 제올라이트 베타에 대해 프로필벤젠 및 부틸벤젠의 대응하는 복합체 부산물 수율보다 적은 프로필벤젠 및 부틸벤젠의 복합체 부산물 수율을 제공하는 온도 및 압력 조건들 하에 작동되는 것인 방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 폴리알킬화된 방향족 성분의 우세한 부분은 상기 알킬화/트랜스알킬화 반응대로 재순환되는 것인 방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 실질적으로 모든 상기 폴리알킬화된 방향족 성분들은 상기 알킬화/트랜스알킬화 반응대로 재순환되는 것인 방법.

청구항 17

제10항에 있어서, 상기 회수대로부터 회수된 폴리알킬화 방향족 성분의 제2 부분은 2차 알킬화 반응기로 공급되는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 2차 알킬화 반응대는 액체상 조건들 하에 작동되고, 상기 알킬화/트랜스알킬화 회수대에서 세륨-개질된 제올라이트 베타의 공극도보다 더 큰 공극도를 갖는 제올라이트 분자체 촉매를 함유하는 것인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 2차 트랜스알킬화 반응대의 상기 분자체 촉매는 제올라이트 Y인 방법.

청구항 20

제10항에 있어서, 상기 알킬화/트랜스알킬화 반응대는 에틸 벤젠이 액체상인 온도 및 압력 조건들 하에 작동되는 것인 방법.

.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 에틸벤젠의 생산에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 벤젠이 초임계 상인 조건들 하에 세륨-촉진된 베타 알킬화 촉매 상의 벤젠의 에틸화 및 폴리에틸벤젠 및 벤젠의 트랜스알킬화에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 분자체 촉매 상의 벤젠과 에틸렌의 알킬화는 에틸벤젠의 생산을 위한 잘 공지된 절차이다. 전형적으로, 알킬화 반응은 모노알킬과 폴리알킬벤젠류의 혼합물을 포함하는 반응기로부터 산출물을 생산하기 위해 에틸렌 및 벤젠을 단계간 주입하는 단계를 포함하는 다단계 반응기 내에서 수행된다. 원칙적인 모노알킬벤젠은 물론 목적하는 에틸벤젠 제품이다. 일반적으로 바람직하지 못한 더욱 무거운 부산물들은 디에틸벤젠, 트리에틸벤젠, 크실렌류 및 1,1 디페닐 에탄과 같은 디페닐 생성물들 등의 폴리알킬벤젠류를 포함한다.

<3> 많은 경우들에서, 폴리에틸벤젠과 벤젠의 트랜스알킬화 반응을 통해 추가의 에틸벤젠을 생산하기 위해 트랜스알킬화 반응기의 오퍼레이션과 관련하여 알킬화 반응기의 오퍼레이션과 관련하여 알킬화 반응기를 작동시키는 것이 바람직하다. 알킬화 반응기는 에틸렌, 에틸벤젠, 및 폴리에틸벤젠의 회수를 위해 1개 이상의 중간체 분리 단계들을 포함하는 흐름도에서 트랜스알킬화 반응기에 접속될 수 있다.

<4> 트랜스알킬화는 초기 알킬화 반응기에서 발생할 수도 있다. 이러한 관점에서, 알킬화 반응기 내의 단계들 간의 에틸렌과 벤젠의 주입은 추가의 에틸벤젠 생산을 초래할 뿐만 아니라, 에틸벤젠을 생산하기 위해 불균형 반응을 통해 벤젠과 디에틸벤젠이 반응하는 알킬화 반응기 내에서 트랜스알킬화를 촉진시키기도 한다.

<5> 여러 가지 상 조건들이 알킬화 및 트랜스알킬화 반응기들에 사용될 수 있다. 전형적으로, 트랜스알킬화 반응기는 액체상 조건들, 즉, 벤젠과 폴리에틸벤젠이 액체상인 조건들 하에 작용하고, 알킬화 반응기는 가스 상 조건들, 즉 벤젠이 가스상인 압력 및 온도 조건들 하에 작용한다. 그러나, 액체상 조건들은 알킬화 반응기로부터 바람직하지 못한 부산물들의 수율을 최소화하는 것이 바람직한 경우에 사용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

<6> 본 발명에 따라, 세륨-촉진된 제올라이트 베타를 포함하는 분자체 방향족 알킬화 촉매를 함유하는 반응대 내의 임계상인 벤젠의 에틸화에 의한 에틸벤젠의 생산을 위한 공정이 제공된다. 또한, 폴리에틸벤젠이 반응대 내로 공급되고, 세륨-촉진된 제올라이트 베타와 접촉하게 된다. 바람직하게는, 제올라이트 베타는 20-500 범위의 실리카/알루미나 몰비를 갖고, 더욱 바람직하게는 50-150 범위의 몰비를 갖는다. 에틸렌은 1-15의 벤젠/에틸렌 몰비를 제공하는 양으로 알킬화 반응대에 공급된다. 반응대는 제올라이트 베타 촉매의 존재 하에 벤젠은 벤젠의 에틸화 및 폴리에틸벤젠과 벤젠의 트랜스알킬화를 유발하는 초임계상인 온도 및 압력 조건들에서 작동된다. 더 무거운 알킬화 부산물들의 부수적인 생산에 의한 주요 제품으로서 에틸벤젠을 함유하는 알킬화 생성물이 생산된다. 그러한 부산물들은 보편적으로 에틸벤젠의 60중량% 이하일 것이다. 알킬화 생성물은 추가의 사용 또는 가공을 위해 반응대로부터 회수된다. 바람직하게는, 알킬화 반응대는 에틸벤젠에 상대적으로 프로필 벤젠 및 부틸 벤젠의 복합체 부산물 수율을 제공하는 온도 및 압력 조건들 하에 작용하고, 이는 란탄에 의해 촉진되는 제올라이트 베타에 대한 대응하는 수율 부산물의 1/2 이하이다.

<7> 임계상 알킬화 반응대의 에틸벤젠의 생산은 반응대로 되돌리는 반응 생성물의 폴리알킬화된 방향족 성분의 재순환에 의해 참여된다. 알킬화 반응대는 벤젠이 세륨-촉진된 제올라이트 베타의 존재하에 벤젠의 에틸화를 유발하고, 벤젠, 에틸벤젠 및 디에틸벤젠을 포함하는 폴리알킬화된 방향족들의 혼합물을 포함하는 알킬화 생성물을 생산하는 초임계상인 온도 및 압력 조건들 하에 작용한다. 알킬화 생성물은 알킬화 반응대로부터 회수되고 분리 및 회수대에 제공된다. 회수대에서, 에틸벤젠은 생성물로부터 분리되고 회수된다. 디에틸벤젠을 포함하는 폴리알킬화된 성분은 또한 생성물로부터 분리된다. 디에틸벤젠을 포함하여 폴리알킬화된 방향족 성분의 적어도

일부는 임계상 반응대로 재순환된다. 본 발명의 일 구체예에서, 폴리알킬화된 생성물의 다른 부분은 분자체 트랜스알킬화 촉매를 함유하는 분리된 트랜스알킬화 반응대에 제공된다. 벤젠은 또한 트랜스알킬화 반응대에 공급되고, 트랜스알킬화 반응대는 감소된 디에틸벤젠 함량 및 증가된 에틸벤젠 함량을 갖는 불균형 생성물을 생산하기 위해 폴리알킬화된 방향족 분획의 불균형을 유발하는 온도 및 압력 조건들 하에 작용한다. 바람직하게는, 트랜스알킬화 반응 구역은 제올라이트 Y 촉매를 함유하고, 액체상인 폴리알킬화된 방향족 성분을 유지하는 조건하에 작용한다. 바람직하게는, 세륨-촉진된 제올라이트 베타는 0.25-5.0 범위, 더욱 바람직하게는 0.5-1.5 범위 내의 세륨/알루미늄 비율을 갖는다.

도면의 간단한 설명

<8> 도 1은 본 발명을 구현하는 알킬화/트랜스알킬화 공정의 이상적인 개략적 블록도.

<9> 도 2는 성분들의 분리 및 재순환을 위해 중간체 다단계 회수대와 분리된 병렬-접속된 알킬화 및 트랜스알킬화 반응기들을 혼입시키는 본 발명의 바람직한 실시예의 개략적 예시도.

<10> 도 3은 피드 성분들이 상태간 주입되는 복수개의 시리즈 접속된 촉매 층들을 포함하는 알킬화 반응기의 개략도.

<11> 도 4는 본 발명의 다른 구체예의 개략적 블록도.

<12> 발명의 상세한 설명

<13> 본 발명은 반응대 내에서 부산물들의 수율을 조절하고, 바람직하게는 최소화하는 조건들 하에 벤젠과 폴리에틸벤젠의 트랜스알킬화와 결합된 세륨-촉진된 제올라이트 베타 알킬화 촉매 상의 벤젠의 임계상 알킬화를 포함한다. 알킬화 반응대로 공급된 피드스톡은 벤젠 및 에틸렌을 포함한다. 전형적으로, 벤젠 및 에틸렌 스트림들은 조합되어 반응대 내로 벤젠-에틸렌 혼합물을 제공할 것이다. 반응대 내로의 도입 전후에 에틸렌과 혼합되는 벤젠 스트림은 비교적 적은 양의 오염물들을 함유하는 비교적 순수한 스트림이어야 한다. 벤젠 스트림은 적어도 90중량%의 벤젠을 함유해야 한다. 바람직하게는, 벤젠 스트림은 적어도 95중량%의 벤젠, 더욱 바람직하게는 적어도 98 중량%의 벤젠과 함께 흔적량의 물질, 예를 들면 톨루엔, 에틸벤젠 및 벤젠으로부터 용이하게 분리될 수 없는 C_7 지방족 화합물들일 것이다. 알킬화/트랜스알킬화 반응대는 초임계적 조건들, 즉, 벤젠의 임계 압력 및 임계 온도 이상의 압력 및 온도 조건들 하에 작동된다. 구체적으로, 알킬화 대역의 온도는 300℃ 이상이고, 압력은 715 psia 이상이다. 바람직하게는, 알킬화 반응기의 온도는 275-350℃ 범위 내의 평균 값으로 유지될 것이고, 압력은 750-850 psia 범위 내로 유지될 것이다. 세륨-촉진된 제올라이트 베타는 약 530-540℃의 온도에서 그의 구조적 통합성을 유지하기 때문에 바람직한 경우, 더 높은 알킬화 온도들이 사용될 수 있다. 세륨에 의해 촉진되지 않은 제올라이트 베타는 온도가 500℃에 도달함에 따라 그의 구조적 통합성을 잃는 경향이 있다. 임계상 알킬화 반응은 반응기의 입구로부터 출구로 양의 온도에 의한 발열성이므로, 약 40° ±10℃의 온도 증가를 제공한다.

<14> 초임계 영역 내의 알킬화 반응대의 오퍼레이션은 벤젠-에틸렌 몰비가 비교적 낮은 레벨로 유지될 수 있고, 보편적으로 알킬화 반응대가 액체상 조건하에 작동될 때 직면하는 벤젠-에틸렌 몰비보다 다소 낮은 조건들하에 알킬화 구역이 작동될 수 있게 한다. 대부분의 경우, 벤젠-에틸렌 몰비는 1-15 범위 내일 것이다. 바람직하게는, 벤젠 몰비는 이 범위의 더 낮은 단부 내의 레벨로, 상세하게는 10 미만의 벤젠-에틸렌 몰비로 작동하는 주기의 적어도 일부 동안 유지될 것이다. 2-8 범위, 바람직하게는 2-5 범위 내의 벤젠-에틸렌 몰비가 사용될 수 있다. 따라서, 초임계상의 오퍼레이션은 가스상 알킬화에 의해 달성되는 것들과 유사한 장점들을 제공하고, 여기서 벤젠-에틸렌 비율은 낮게 유지되지만, 가스상 알킬화에서 종종 직면하는 부산물 형성, 특히 크실렌 형성과 연관된 문제점들은 갖지 않는다. 동시에, 초임계상의 오퍼레이션은 액체상 알킬화에 따른 장점들을 제공하고, 여기서 부산물 수율은 낮은 레벨들로 조절된다. 초임계상의 오퍼레이션에 필요한 압력들은 액체상 알킬화에 필요한 것들보다 실질적으로 더 크지 않고, 초임계상의 벤젠은 제올라이트 베타 촉매를 깨끗하게 유지하고, 촉매의 불활성화를 유도하는 코우킹을 지연시키는 용매로서 기능한다.

<15> 세륨-촉진된 베타는 유사하거나 또는 더 큰 금속 함량의 란탄-촉진된 제올라이트 베타를 사용하는 초임계상 알킬화에 의해 생산된 대응하는 부산물들보다 실질적으로 적은 부산물들에 의한 초임계상 알킬화가 수행되게 한다. 따라서, 알킬화 반응대는 적어도 세륨-촉진된 제올라이트 베타의 세륨/알루미늄 원자비만큼 큰 란탄/베타 원자비로 란탄에 의해 촉진된 대응하는 제올라이트 베타 촉매에 대한 프로필벤젠 및 부틸벤젠의 대응하는 복합체 부산물 수율보다 적은 프로필벤젠 및 부틸벤젠의 복합체 부산물 수율을 제공하는 초임계상 온도 및 압력 조건들에서 작동될 수 있다. 바람직하게는, 알킬화 반응대는 란탄-촉진된 제올라이트 베타에 의해 생산된 프로

필벤젠 및 부틸벤젠의 대응하는 복합체 부산물 수율의 1/2 이하인 프로필벤젠 및 부틸벤젠의 복합체 부산물 수율을 제공하는 온도 및 압력 조건들에서 작동된다.

<16> 이하 도 1로 돌아가서, 본 발명을 사용하는 알킬화/트랜스알킬화 공정의 개략적 블록도가 예시된다. 도 1에 도시된 바와 같이, 약 1 대 15의 벤젠 대 에틸렌 몰비의 에틸렌과 벤젠의 혼합물을 포함하는 생성물 스트림이 라인 1을 통해 열 교환기(2)를 거쳐 알킬화/트랜스알킬화 반응대(4)로 공급된다. 반응대(4)는 바람직하게는 본원에 개시된 바와 같이 세륨-촉진된 제올라이트 베타 알킬화 촉매를 함유하는 복수개의 직렬-접속된 촉매 층들을 갖는 1개 이상의 다단계 반응기들을 포함한다. 알킬화 대역(4)은 초임계상의 알킬화 반응을 유지하는, 즉 벤젠이 초임계 상태인 온도 및 압력 조건들에서, 부산물 생산을 지연시키면서 에틸벤젠 생산을 증진시키는 공간 속도를 제공하는 공급 속도로 작동된다. 바람직하게는, 벤젠 피드 스트림의 공간 속도는 층당 10-150 hr.1 LHSV 범위 내일 것이다.

<17> 알킬화 반응기(4)의 출력물은 라인(5)를 통해 1개 이상의 증류 컬럼들의 형태를 취할 수 있는 중간 벤젠 분리대(6)로 공급된다. 벤젠은 라인(8)을 통해 회수되고, 라인(1)을 통해 알킬화 반응기로 재순환된다. 에틸벤젠 및 폴리에틸벤젠을 포함하는 폴리알킬화된 벤젠을 포함하는 벤젠 분리대(6)로부터 바닥 분획은 라인(9)을 통해 에틸벤젠 분리대(10)로 공급된다. 에틸벤젠 분리대는 마찬가지로 1개 이상의 실질적으로 접속된 증류 컬럼들을 포함할 수 있다. 에틸벤젠은 라인(12)를 통해 회수되어, 비닐 벤젠의 생산에서와 같은 임의의 적절한 목적을 위해 공급된다. 폴리에틸벤젠, 주로 디에틸벤젠을 포함하는 에틸벤젠 분리대(10)로부터 바닥 분획은 라인(14)를 통해 반응기로 공급된 벤젠과 함께 트랜스알킬화 반응에 사용되는 반응기(4)로 재순환을 위해 공급된다.

<18> 반응기로 폴리에틸벤젠의 재순환에 따라, 다음의 동시 발생 반응들은 세륨-촉진된 제올라이트 베타 촉매 상에서 발생한다. 에틸렌은 벤젠과 반응하여 보편적으로 소량의 디에틸벤젠 및 심지어 소량의 트리에틸벤젠의 생산이 수반되는 에틸벤젠을 생산한다. 또한, 벤젠은 디에틸벤젠과 트랜스알킬화 반응에서, 가능하게는 에틸벤젠을 생산하기 위해 소량의 트리에틸벤젠과 반응한다. 사이드 반응은 1,1-디페닐에탄을 생산하는 에틸렌과 벤젠의 반응을 포함할 수 있다. 그 조건들은 반응기 내에서 조절됨으로써 반응기 온도는 벤젠이 초임계상이 되도록 벤젠의 임계 온도 및 압력 이상이다. 에틸벤젠은 액체 또는 초임계상일 수 있지만, 보편적으로 액체상일 것이다. 폴리에틸벤젠과 같은 더 무거운 방향족들은 보편적으로 액체상일 것이고, 즉 반응기 온도는 디에틸벤젠류 및 기타 폴리에틸벤젠류에 대한 임계상 미만이다. 심각한 반응기 조건들 하에, 온도는 에틸벤젠을 임계상으로 유지할 뿐만 아니라 벤젠을 임계상으로 유지하기에 충분할 수 있다. 임의의 경우에 1,1-디페닐에탄과 같은 더 무거운 폴리에틸벤젠들 또는 다핵 화합물들은 보편적으로 액체상일 것이다.

<19> 이하 도 2를 참조하여, 임계상 알킬화 및 트랜스알킬화 공정에 연관된 성분들의 분리 및 재순환을 위해 다단계 중간체 회수대를 혼합한 적절한 시스템이 상세히 예시된다. 도 2에 도시된 바와 같이, 입력 피드 스트림은 라인(31)을 통해 신선한 에틸렌 및 라인(32)를 통해 신선한 벤젠에 의해 공급된다. 상기 주지된 바와 같이, 라인(32)를 통해 공급된 신선한 벤젠 스트림은 바람직하게는 적어도 98중량%, 더 바람직하게는 99중량%의 벤젠과 1중량% 이하의 다른 성분들을 함유하는 높은 순도이다. 바람직하게는, 신선한 벤젠 스트림은 약 99.5중량%의 벤젠, 0.5% 미만의 에틸벤젠을 단지 흔적량의 비방향족들 및 톨루엔과 함께 함유할 것이다. 라인(32)은 초임계 알킬화 반응에 바람직한 온도까지 신선하고 재순환되는 벤젠으로 구성된 벤젠 스트림을 가열하기 위해 예열기(34)를 구비하고 있다. 피드 스트림은 2-방식, 3-위치 밸브(36) 및 입구 라인(30)을 통해 각각 바람직한 분자체 알킬화 촉매를 함유하는 복수개의 직렬 접속된 촉매 층들을 포함하는 병렬 임계상 알킬화/트랜스알킬화 반응기들(38 및 38a)중의 하나 또는 모두의 정상으로 공급된다. 이 반응기는 평균 온도, 바람직하게는 275-350℃ 입구 온도 범위 및 약 715-800 압력 조건들에서 벤젠을 임계상으로 유지하는 조건에서 작동된다. 상기한 바와 같이, 세륨-촉진된 제올라이트 베타의 고온의 구조적 통합성 때문에, 알킬화 반응대는 약 500℃ 이상, 심지어 약 540℃의 온도 미만에서 작동할 수 있다.

<20> 도 2에 나타낸 시스템의 통상의 오퍼레이션에서, 대부분의 작동 주기 동안 두 반응대(38 및 38a)는 이들이 동시에 서비스되는 병렬 오퍼레이션 모드로 작동될 수 있다. 이 경우, 밸브(36)는 라인(30)의 입력 스트림이 대강 둘로 분할되어 두 반응기에 대략적으로 동일한 양으로 흐르도록 구성된다. 주기적으로, 하나의 반응기는 촉매의 재생을 위해 오프-스트림을 취할 수 있다. 이어서, 밸브(36)는 라인(30)으로부터의 모든 피드 스트림이 반응기(38)로 공급되는 한편 반응기(38a) 내의 촉매 층들이 재생되고, 그 역이 되도록 구성된다. 재생 공정은 보편적으로 병렬 알킬화 모드인 반응기의 오퍼레이션에 상대적으로 비교적 단기간에 걸쳐 발생할 것이다. 재생 공정은 바람직하게는 제올라이트 베타-타입 촉매들의 재생에 보편적으로 사용된 것들을 실질적으로 초과하는 온도에서 수행된다. 반응기(38a) 내의 촉매 층들의 재생이 예상될 때, 이 촉매는 온 스트림 및 적절한 지점에서 복귀될 수 있고, 반응기(38)는 재생을 위해 오프-스트림을 취할 수 있다. 이 오퍼레이션 모드는 하나의 반응기

가 오프-스트림을 취할 때 증진된 비교적 높은 공간 속도에서 오퍼레이션의 주기적으로 비교적 짧은 기간에 의해 지연된 시간 동안 비교적 낮은 공간 속도로 개개의 반응기들의 오퍼레이션을 포함한다. 실시예로써, 스트림 상의 반응기들(38 및 38a) 모두를 갖는 시스템의 정상적인 오퍼레이션 동안, 피드 스트림 내의 벤젠은 약 25-45 hr^{-1} LHSV의 공간 속도를 제공하기 위해 각각의 반응기에 공급된다. 반응기(38a)가 오프-스트림을 취하고, 피드 속도가 계속 약해지지 않을 때, 반응기(38)에 대한 공간 속도는 거의 두배로 50-90 hr^{-1} LHSV일 것이다. 반응기(38a)의 재생이 완료될 때, 그것은 다시 온-스트림 상에 위치하고, 다시 각각의 반응기에 대한 피드 스트림 속도 공간 속도는 반응기(38)가 오프-스트림을 취하는 지점까지 25-45 hr^{-1}로 감소할 것이고, 이 경우, 반응기(38a)로의 흐름 속도는 물론 증가하여, 다시 약 50-90 hr^{-1} LHSV의 반응기(38)의 투명한 공간 속도를 초래한다.

<21> 바람직한 반응기 구조는 도 3에 상세히 도시된다. 여기 예시된 바와 같이, 반응기(38)는 층들 A, B, C, D 및 E로 지정된 5개의 직렬 접속된 촉매 층들을 포함한다. 폴리에틸벤젠, 벤젠 및 에틸렌 피드 스트림은 반응기의 상단으로 및 층 A로 공급된다. 에틸렌층 스트림은 라인(39) 및 균등화 밸브들(39a, 39b 및 39c)을 통해 에틸렌의 적절한 단계간 주입을 제공하기 위해 공급된다. 벤젠 및 디에틸벤젠은 또한 2차 벤젠 공급 라인들(41a, 41b 및 41c) 각각에 의해 촉매 단계들 사이에 도입될 수도 있다. 인식된 바와 같이, 병렬 반응기(38a)는 반응기(38)에 관하여 도 3에 나타낸 바와 유사한 다양체로 구성될 것이다.

<22> 도 2로 돌아가서, 알킬화 반응기들(38 및 38a) 중의 하나 또는 모두로부터 유출되는 스트림은 2-방식 3-위치 출부 밸브(44) 및 출구 라인(45)을 통해 제1 단계로서 예비 분별 컬럼(47)을 포함하는 2-단계 벤젠 회수대로 공급된다. 컬럼(47)은 라인(48)을 통해 가열기(34)의 입력 측면으로 공급되는 벤젠을 포함하여 가벼운 오버헤드 분획을 제공하도록 작동되고, 여기서 이것은 라인(32) 내의 벤젠과 혼합되고, 이어서 알킬화/트랜스알킬화 반응기 입력 라인(30)으로 공급된다. 벤젠, 에틸벤젠 및 폴리에틸벤젠을 함유하는 더 무거운 액체 분획은 라인(50)을 통해 벤젠 분리대의 제2 단계(52)로 공급된다. 단계(47 및 52)는 임의의 적절한 유형의 증류 컬럼들, 전형적으로 약 20-60 트레이를 갖는 컬럼의 형태를 취할 수 있다. 컬럼(52)로부터 오버헤드 분획은 라인(54)을 통해 알킬화 반응기 입력단으로 재순환되는 나머지 벤젠을 함유한다. 따라서, 라인들(48 및 54)은 도 1의 출력 라인(8)에 대응한다. 컬럼(52)으로부터 더 무거운 바닥 분획은 라인(56)을 통해 에틸벤젠의 회수를 위해 2차 분리대(58)로 공급된다. 컬럼(58)으로부터 오버헤드 분획은 라인(60)에 의해 저장 또는 임의의 적절한 생산 목적으로 공급되는 비교적 순수한 에틸벤젠을 포함한다. 예로써, 에틸벤젠은 스티렌이 에틸벤젠의 탈수소화에 의해 생산되는 스티렌 공장에 대한 피드 스트림으로서 사용될 수 있다. 폴리에틸벤젠을 함유하는 바닥 분획인 쿠멘 및 부틸 벤젠 등의 더 무거운 방향족 및 보편적으로 단지 소량의 에틸벤젠은 라인(61)을 통해 3차 폴리에틸벤젠 분리대(62)로 공급된다. 아래 기술되는 바와 같이, 라인(61)은 알킬화 트랜스알킬화 반응기로 직접적으로 다시 재순환되도록 바닥 분획의 일부를 전환시키기 위해 사용될 수 있는 균등화 밸브(63)를 구비한다. 컬럼(62)의 바닥 분획은 임의의 적절한 방식으로 추가로 사용하기 위해 라인(64)를 통해 공정으로부터 회수될 수 있는 잔류물을 포함한다. 컬럼(62)으로부터 오버헤드 분획은 디에틸벤젠을 함유하는 폴리알킬화된 방향족 성분 및 소량의 트리에틸벤젠을 포함하고, 미량의 에틸벤젠이 알킬화/트랜스알킬화 반응대로 재순환된다. 컬럼(58)의 바닥으로부터 회수되는 에틸벤젠의 양을 최소화함으로써, 임계상 반응기로 재순환되는 폴리에틸벤젠 스트림의 에틸벤젠 함량은 에틸벤젠 생산 방향으로 임계상 반응기의 트랜스알킬화 반응을 유도하기 위해 소량으로 유지될 수 있다. 컬럼(62)의 오버헤드로부터 회수되는 폴리에틸벤젠 분획은 라인(66)을 통해 알킬화/트랜스알킬화 반응기로 다시 재순환된다. 벤젠 대 폴리에틸벤젠의 중량비는 적어도 1:1이어야 하고, 바람직하게는 1:1 내지 4:1 범위 내이다.

<23> 분리 시스템의 오퍼레이션으로 돌아가서, 하나의 오퍼레이션 모드에서, 에틸벤젠 분리 컬럼(58)의 전체적인 바닥 분획은 이 구역으로부터 오버헤드 분획과 함께 3차 분리 컬럼(62)에 공급되고, 이어서 알킬화/트랜스알킬화 반응기로 재순환된다. 이러한 오퍼레이션 모드는 촉매 활성을 증가시키기 위해 촉매의 재생 중에 반응기에서 촉매의 비교적 긴 주기 길이의 장점을 제공한다. 본 발명의 다른 오퍼레이션 모드는 알킬화/트랜스알킬화 반응기로의 직접적인 재순환을 위해 에틸벤젠 분리 컬럼(58)으로부터 밸브(63)를 통해 출력단의 일부를 공급함으로써 이러한 장점을 달성한다.

<24> 도 2에 도시된 바와 같이, 2차 분리대(58)로부터 바닥 분획의 일부는 컬럼(62)을 우회하고, 이는 밸브(63) 및 라인(88)을 통해 알킬화/트랜스알킬화 반응기로 직접적으로 재순환된다. 에틸벤젠 컬럼으로부터 바닥 분획의 제2 부분은 밸브(63) 및 라인(90)을 통해 3차 분리 컬럼(62)으로 공급된다. 컬럼(62)으로부터 오버헤드 분획은 라인(66)을 통해 회수되고, 라인(88)에서 우회 유출물과 뒤섞이고, 결과의 혼합물은 라인(67)을 통해 알킬화 트랜스알킬화 반응기로 공급된다. 이러한 오퍼레이션 모드에서, 컬럼(58)으로부터 실질적인 양의 바닥 생성물이

알킬화 트랜스알킬화 반응기로 직접적으로 재순환되고, 폴리에틸벤젠 컬럼(62)을 우회한다. 보편적으로, 라인(88)을 통해 알킬화 트랜스알킬화 반응기로 직접적으로 재순환되는 제1 부분 대 라인(90)을 통해 폴리에틸벤젠 컬럼으로 초기에 공급되는 제2 부분의 중량비는 약 1:2 내지 약 2:1 범위 내일 수 있다. 그러나, 상대적인 양은 약 1:3 내지 3:1 비율의 제1 부분 대 제2 부분의 중량비의 범위 내에서 더욱 광범위하게 변화할 수 있다.

<25> 임계상 알킬화 반응기에 사용된 분자체 촉매는 아래 기술된 바와 같이 세륨의 포함에 의해 개질된 종래의 제올라이트 베타일 수 있는 제올라이트 베타 촉매이다. 세륨-촉진된 제올라이트 베타 촉매는 보편적으로 실리카 또는 알루미나 등의 결합재를 사용하여 약 1/8 인치 이하의 입도의 압출물 펠렛들로 제형될 것이다. 결합재의 바람직한 형태는 실리카이고, 이는 종래의 알루미나 결합재에 의해 제형된 제올라이트 베타보다 다소 증진된 불활성화 및 재생 특성들을 갖는 촉매를 초래한다. 전형적인 촉매 제형들은 약 20중량%의 결합재 및 약 80중량%의 분자체를 포함할 수 있다.

<26> 임계상 알킬화 트랜스알킬화 반응기에 사용된 세륨-촉진된 제올라이트 베타는 Wadlinger 등의 미합중국 특허 제3,308,069호 및 Calvert의 동 제4,642,226호에 개시된 유형의 제올라이트 베타일 수 있고, 이는 결정질 골격의 세륨을 포함함으로써 개질된다. 본 발명에 사용된 세륨-촉진된 제올라이트 베타는 Ghosh의 미합중국 특허 제5,907,073호에 개시된 바의 높은 실리카/알루미나 비율의 제올라이트 베타 또는 ZSM-12 개질된 제올라이트 베타에 기초할 수 있고, 그의 전체적인 개시 내용을 참고 문헌으로 본원에 인용한다.

<27> 제올라이트 베타의 제조를 위한 기본 공정들은 당업계의 숙련자들에게 잘 공지되어 있다. 그러한 공정들은 Wadlinger 등의 미합중국 특허 제3,308,069호 및 Calvert 등의 동 제4,642,226호 및 Reuben의 유럽 특허 공개 제159,846호에 개시되어 있으며, 그의 전체적인 개시 내용은 본원에 참고 문헌으로서 인용한다. 제올라이트 베타는 낮은 나트륨 함량, 즉, 0.2중량% 미만의 Na_2O를 갖도록 제조될 수 있고, 나트륨 함량은 추가로 이온 교환 처리에 의해 약 0.02중량%의 값으로 감소될 수 있다.

<28> Wadlinger 등 및 Calvert 등의 상기 미합중국 특허에 개시된 바와 같이, 제올라이트 베타는 실리카, 알루미나, 나트륨 또는 기타 알킬 금속 산화물 및 유기 템플레이팅제를 포함하는 반응 혼합물의 열수 분해에 의해 생산될 수 있다. 전형적인 분해 조건들은 대기압에서 물의 비등점보다 약간 낮은 온도 내지 연루된 온도에서 물의 증기압과 동일하거나 또는 더 큰 압력에서 약 170℃에 이르는 온도를 포함한다. 반응 혼합물은 제올라이트 베타를 형성하기 위해 목적하는 정도의 결정화를 달성하기 위해 약 1일 내지 수개월 범위의 기간 동안 온화한 진탕에 적용된다. 단계들이 알루미나 함량을 최소화하도록 취해지지 않는 한, 결과의 제올라이트 베타는 보편적으로 약 20 내지 50의 실리카대 알루미나 몰비(SiO_2/Al_2O_3로 표현됨)를 특징으로 한다.

<29> 이어서, 제올라이트 베타는 미조절된 pH에서 암모늄 이온들과의 이온 교환에 적용된다. 무기 암모늄 염의 수용액, 예를 들면 질산 암모늄은 이온-교환 매질로서 수행되는 것이 바람직하다. 암모늄 이온-교환 처리에 따라, 제올라이트 베타는 여과되고, 세척되고, 건조되고, 이어서 2시간 이상의 기간 동안 약 530℃ 내지 580℃의 온도에서 소성된다.

<30> 제올라이트 베타는 그의 결정 구조 대칭 및 그의 x-선 회절 패턴들로 특성화된다. 제올라이트 베타는 약 5-6 옹스트롬의 중간 공극도의 분자체이고, 12-고리 채널 시스템들을 함유한다. 제올라이트 베타는 정방 정계 대칭 $P4_122$, a=12.7, c=26.4Å (W. M. Meier 및 D.H. Olson Butterworth, Atlas of Zeolite Sturcture Types, Heinemann, 1992, P.58)이고; ZSM-12는 일반적으로 단사정계 대칭으로 특징된다. 제올라이트 베타의 공극들은 일반적으로 약 5.5 Å의 직경을 갖는 001 평면을 따라 원형이고, 약 6.5 내지 7.6 Å의 직경을 갖는 100 평면을 따라 타원형이다. 제올라이트 베타는 추가로 Higgins 등의 "The framework topology of zeolite beta", Zeolites, 1988, 제8권, 11월, 446-452페이지에 개시되어 있으며, 그의 전체 개시 내용을 참고 문헌으로서 본원에 인용한다.

<31> 본 발명을 실시하는데 사용된 세륨-촉진된 제올라이트 베타는 Calvert 등의 상기 특허에 개시된 바와 같이 종래의 제올라이트 베타에 기초할 수 있다. 본 발명에 따라 유용한 제올라이트 베타를 생산하기 위한 공정의 추가의 설명을 위해, Wadlinger 등의 상기 특허 제3,308,069호, Calvert의 동 제4,642,226호 및 Ghosh의 동 제5,907,073호 및 Shamshoun의 유럽 특허 공개 제507,761호를 참조하며, 그의 전체적인 개시 내용들은 본원에 참고 문헌으로서 인용한다.

<32> 본 발명은 또한 보편적으로 직면하는 것보다 더 큰 실리카/알루미나 몰비를 갖는 제올라이트 베타에 의해 수행될 수 있다. 예를 들면, Kennedy의 유럽 특허 공개 제186,447호에 개시된 바와 같이, 소성된 제올라이트 베타는 제올라이트의 실리카/알루미나 비율을 증진시키기 위해 스티밍 공정에 의해 알루미늄 제거될 수 있다. 따라

서, Kennedy의 특허에 개시된 바와 같이, 30:1의 실리카/알루미나 비율을 갖는 소성된 제올라이트 베타는 대기압에서 650℃, 100% 스팀에서 24시간 동안 스팀 처리에 적용된다. 그 결과는 약 228:1의 실리카/알루미나 비율을 갖는 촉매였고, 이는 이어서 250:1의 제올라이트 베타를 생산하기 위해 산 세척 공정에 적용되었다. 상기한 바의 여러 가지 제올라이트 베타들은 질산에 의해 추출함으로써 제올라이트 베타 골격으로부터 알루미늄을 추출하기 위해 추출 공정들에 적용될 수 있다. 제올라이트 베타의 산세척은 높은 실리카/알루미나 비율로 제올라이트 베타를 달성하기 위해 초기에 수행될 수 있다. 이것은 제올라이트 골격 내로 이온-교환 세륨에 의해 이어진다. 제올라이트로부터 세륨을 제거하는 것을 피하기 위해 후속 산 세척은 없어야 한다.

<33> Shamshoum 등의 EP 507,761호에 개시된 공정은 제올라이트 베타 내로 란탄을 혼입하기 위해 사용되어 본 발명에 사용된 세륨-촉진된 제올라이트 베타를 생산할 수 있다. 따라서, 질산 세륨은 탈이온수에 용해되어 이온 교환에 의해 제올라이트 베타 내로 란탄을 혼입시키기 위해 EP 507,761호에 개시된 프로토콜에 따라 탈이온수 중의 제올라이트 베타의 현탁액에 부가될 수 있다. 이온 교환 공정에 따라, 세륨 교환된 제올라이트 베타는 탈이온수로 세척된 용액으로 필터되고, 이어서 110℃ 온도에서 건조된다. 분말화된 세륨 교환된 제올라이트 베타는 알루미늄 또는 실리콘 결합제에 의해 몰딩되고, 이어서 펠렛 형태로 압출될 수 있다.

<34> 본 발명에 관하여 수행된 실험실 작업에서, 알킬화/트랜스알킬화는 단일 단계 알킬화 반응기를 사용하여 수행된다. 이 반응기는 도 3에 예시된 유형의 다단계 반응기의 단일 단계의 실험실 시뮬레이션으로서 작용된다. 실험실 작업을 수행하는데 있어서, 150의 실리카 알루미나 비율 및 0.75의 세륨/알루미늄 원자비를 갖는 세륨-촉진된 제올라이트 베타가 사용되었다. 이러한 촉매는 실리카 결합제를 사용하는 것으로 형성되었다.

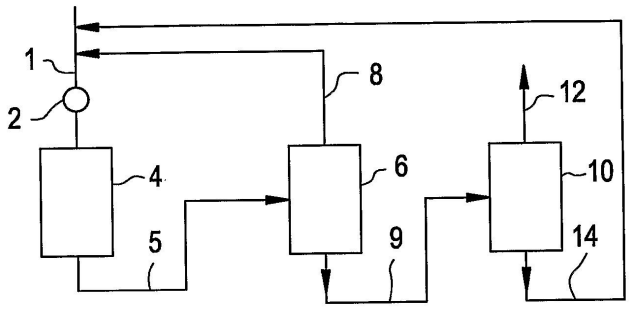
<35> 단일 단계 반응기는 315-325℃ 범위의 온도 및 약 750 psia의 압력에서 작동되었다. 벤젠은 반응기의 상단에 공급되고, 벤젠, 에틸벤젠 및 폴리에틸벤젠을 포함하는 생성물 스트림은 반응기 바닥으로부터 회수되었다. 반응기로부터 회수된 생성물은 2개의 분획들로 분할되었고, 하나의 분획은 반응기로 내부 재순환으로 사용되고, 다른 분획은 벤젠, 에틸벤젠, 폴리에틸벤젠 및 공정으로부터 회수되는 무거운 잔기 성분을 회수하기 위해 하류 분리 공정에 적용된다. 내부 재순환되는 반응기로 재순환되는 에틸벤젠 및 폴리에틸벤젠의 생성물 분획의 분리 시스템으로 통과된 분획에 대한 중량비는 3:1 내지 6:1 범위 내였다. 분리 시스템은 공정으로부터 회수되는 에틸 벤젠, 및 반응기의 입구 측으로 재순환되는 벤젠 및 폴리에틸벤젠을 분리하도록 작동된다. 신선한 벤젠 및 에틸렌은 물론 반응기의 상단에 공급된다. 실험 반응기의 오퍼레이션에서, 생산된 폴리에틸벤젠이 모니터링되고, 연속되는 오퍼레이션에 의해, 어떠한 추가의 폴리에틸벤젠도 생산되지 않는 평형 상태에 도달하였다. 폴리에틸벤젠 뿐만 아니라 에틸벤젠은 시스템으로부터 회수되는 에틸벤젠 만에 의해 알킬화 반응기에 의해 연속적으로 생산되었고, 그 평형 상태는 폴리에틸벤젠의 일부가 알킬화 반응과 동시에 수행되는 트랜스알킬화 반응에 의해 시스템에서 제거되고 있음을 확인한 폴리에틸벤젠 함량에 의해 도달되었다.

<36> 본 발명은 알킬화/트랜스알킬화 반응기에서만 발생하는 트랜스알킬화에 의해 수행될 수 있지만, 본 발명의 추가의 구체예에서, 별개의 트랜스알킬화 반응기는 사용되어 2차 트랜스알킬화 기능을 제공한다. 본 발명의 이러한 구체예의 개략적 설명은 도 4에 예시된다. 도 4에서, 도 1에 나타낸 바의 성분들과 마찬가지로, 도 1에 사용된 것과 동일한 참조 번호들로 지시된다. 도 4에 나타낸 시스템의 오퍼레이션에서 폴리에틸벤젠 분획의 제1 부분은 라인(14)을 통해 상기한 바의 반응기(4)로의 재순환을 위해 공급된다. 제2 부분은 재순환 라인으로부터 분할되어 라인(15)를 통해 2차 트랜스알킬화 반응기(16)로 공급된다. 벤젠은 또한 라인(18)을 통해 트랜스알킬화 반응기로 공급된다. 보편적으로 액체상 조건들하에 작동될 트랜스알킬화 반응기는 초기 알킬화/트랜스알킬화 반응대에 사용된 세륨-개질된 제올라이트 베타보다 다소 더 큰 공극도를 갖는 분자체 촉매, 바람직하게는 제올라이트 Y를 함유한다. 에틸벤젠 생성물 뿐만 아니라 약간의 미반응된 벤젠 및 폴리에틸벤젠을 함유하는 트랜스알킬화 반응기(16)로부터의 출력물이 라인(20)을 통해 하류 분리 시스템(6)으로 재순환된다.

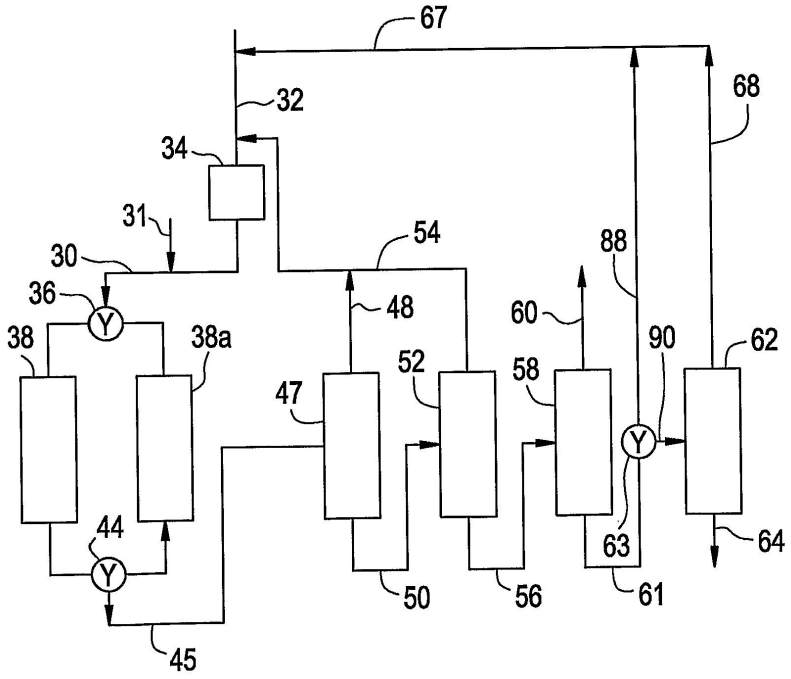
<37> 본 발명의 상세한 구체예들을 개시함으로써, 그의 변형들이 당업계의 숙련자들에게 제안될 수 있고, 첨부된 특허 청구의 범위에 속하는 그러한 모든 변형들을 커버하도록 의도됨을 이해할 것이다.

도면

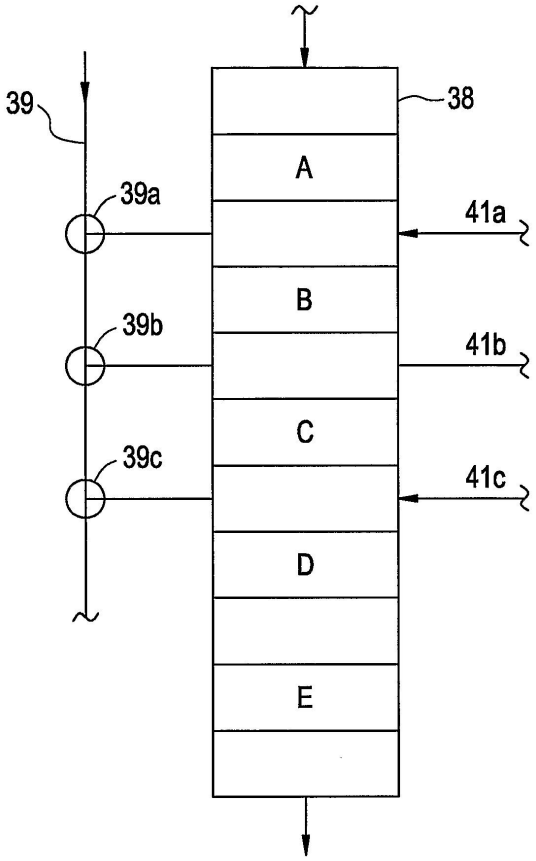
도면1


1
2
4
5
8
6
9
12
10
14

도면2


67
32
34
31
30
36
38
38a
44
45
54
48
47
52
50
56
60
58
88
90
63
61
68
62
64

도면3



도면4

