

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C07C 2/54

(45) 공고일자 2001년01월 15일

(11) 등록번호 10-0278082

(24) 등록일자 2000년10월 16일

(21) 출원번호	10-1994-0016669	(65) 공개번호	특 1996-0014074
(22) 출원일자	1994년07월 11일	(43) 공개일자	1996년05월 22일
(30) 우선권 주장	08/088.942 1993년07월 12일	미국(US)	

(73) 특허권자 휘립프스 피트로오리암 캄파니 린다 에스 찰리
미합중국 오크라호마주 74004 바아틀즈빌시

(72) 발명자 로널드 지이 애버트
미합중국 텍사스주 77345 킹우드시 리이피 파인 코오트 3234
브루스 비이 랜돌프
미합중국 오크라호마주 74006 바아틀즈빌시 터어키 크리이크 로오드 233
리차아드 엘 앤더어슨
미합중국 오크라호마주 74006 바아틀즈빌시 트레일 드라이브 6415

(74) 대리인 차순영, 차윤근

심사관 : 고태욱

(54) 이소부탄에 의한 아밀렌의 알킬화 방법

요약

알킬화 반응기 공급 물질 내에 이소펜탄 농도를 제공함으로써 아밀렌과 이소파라핀의 촉매화된 알킬화 반응 중 합성 이소펜탄의 생성을 최소화하거나 조절하는 방법.

명세서

[발명의 명칭]

이소부탄에 의한 아밀렌의 알킬화 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 일반적으로 탄화 수소의 알킬화에 관한 것이다. 그러나 보다 구체적으로, 본 발명은 아밀렌 알킬화 도중 합성 이소펜탄 생성의 조절 또는 억제에 관한 것이다.

최근 공표된 연방 규제는 자동차 연료에 대한 신규한 기압 제한을 규정하여 가솔린으로부터 예컨대 부탄 및 이소펜탄과 같은 보다 경량의 비교적 높은 기압 성분의 특정량을 제거하는 것을 요구하게 되었다. 그러나, 가솔린 푸올로부터 상기 성분들의 제거로 기인하는 한가지 문제점은 부탄 및 이소펜탄을 위한 어떤 다른 용도를 발견할 필요성이다. 이는 가솔린의 생성과 동시에 생성될 수 있으므로 이소펜탄의 특별한 문제점이다. 그러므로, 일반적으로 가솔린 푸올내 상기 화합물의 부피를 제거하기 위해 가솔린으로부터 제거된 부탄 또는 이소펜탄이 특정한 다른 방법으로서 공급 원료로서 소모되도록 할 필요가 있다.

가솔린에 대한 신규한 연방 기압 규제 때문에 발생한 최근의 새로운 염려는 아밀렌올레핀 화합물의 불화 수소 촉매화된 알킬화 중 합성 이소펜탄의 형성 또는 생성이다. 전통적으로, 합성 이소펜탄의 생성은 별로 염려될 것이 아니었으며; 오히려 이소펜탄의 비교적 높은 옥탄가 때문에 바람직했다. 그러나, 상기 언급된 규제 변화 때문에, 산업 동향은 현재 가솔린 푸올로부터 이소펜탄을 제거하는 쪽으로 향하고 있다. 불화 수소 촉매화된 아밀렌 알킬화 방법의 생성물로부터 합성 이소펜탄을 제거하는 한가지 방법은 알킬레이드 생성물로부터 이소펜탄(합성 이소펜탄을 포함할 수 있음)을 제거하고 이를 별도의 탈수소화 단계에 가하여 적합하게 알킬화 방법 공급물로서 사용될 수 있는 올레핀을 생성하는 방법이 당업자에 의해, 예컨대 미합중국 제 4,429,173호에 제안되었다. 이러한 부가적 방법 단계들은 알킬레이드 생성물 스트림에 함유된 이소펜탄의 제거를 효과적으로 보조할 수 있으나, 이들은 다수의 결점을 갖는다. 예컨대, 별도의 탈수소화 단계는 값비싼 신규한 장치에 투자될 부가적 자본을 요구한다. 더욱이, 이소펜탄의 탈수소화와 연관된 작동경비가 있다. 결국, 알킬레이드 생성물내에 함유된 이소펜탄의 분리 및 탈수소화와 관련된 별도의 분명한 방법 단계들 때문에, 아밀렌의 알킬화반응 중 합성적으로 생성된 이소펜탄의 순량을 조절하는 것이 어렵게 된다.

본 발명에 따라, 아밀렌의 촉매 알킬화 중 생성된 합성 이소펜탄의 양을 조절하는 방법이 제공된다.

본 발명은 또한 아밀렌 화합물들의 알킬화 중 합성 이소펜탄을 생성하기 위한 능력이 억제된 알킬화 방법을 제공한다.

본 발명은 더욱이 아밀렌이 알킬화될 때 이소펜탄의 순소비비가 있도록 작동되는 알킬화 방법을 제공한다.

본 발명은 이소부탄에 의한 아밀렌의 알킬화 중 합성 이소펜탄 생성을 조절하는 방법을 포함한다. 본원에

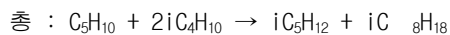
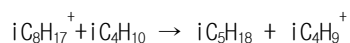
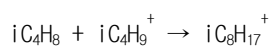
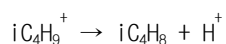
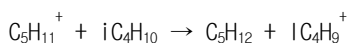
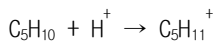
서 아밀렌 알킬화 또는 아밀렌의 알킬화를 언급하는 술어가 사용되면, 이는 아밀렌 올레핀이 이소부탄과 반응하여 9개 탄소 원자를 갖는 파라핀 화합물을 계획대로 형성하는 것을 뜻할 것이다. 본 발명 방법의 제 1 단계는 반응 영역 내에서 아밀렌 및 이소부탄으로 구성되는 화합물을 알킬화 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다. 반응 유출물이 반응 영역으로부터 생성되며, 알킬레이트 생성물 및 합성 이소펜탄 생성물로 구성된다. 합성 이소펜탄은 상기 원하는 양의 합성 이소펜탄 생성물을 생성하기 효과적인 양으로 상기 혼합물에 조절량의 이소펜탄을 첨가함으로써 조절된다.

본 발명은 더욱 이소파라핀에 의한 아밀렌의 알킬화를 위한 알킬화 방법을 포함하며, 이때 상기 알킬화 방법은 합성 이소펜탄을 생성하는 억제된 능력을 갖는다. 본 발명의 제 1 단계는 반응 영역 내에서 혼합물을 알킬화 촉매와 접촉시키는 것을 포함하며, 이때 상기 혼합물은 아밀렌, 이소부탄, 및 합성 이소펜탄의 생성을 억제하기에 효과적인 양의 이소펜탄으로 구성된다. 접촉 단계 후 실질적으로 이소펜탄 농도가 없는 상기 혼합물이 상기 알킬화 촉매와 접촉될 때 결과되는 것 미만의 저하된 농도의 합성 이소펜탄을 갖는 알킬레이트 생성물로 구성되는 반응 영역 생성물을 상기 반응 영역으로부터 회수하는 것이 후속된다.

본 발명은 또한 이소부탄에 의한 아밀렌의 알킬화 중 합성 이소펜탄의 생성을 억제하는 방법을 다룬다. 본 발명은 반응 영역 내에서 상기 아밀렌과 상기 이소부탄의 혼합물을 알킬화 촉매와 함께 그리고 조절량의 이소펜탄의 존재하에 접촉시키고 반응 영역 유출물을 생성하는 것을 포함하며, 이때 조절량의 이소펜탄은 상기 혼합물 내 이소펜탄 대 아밀렌의 몰비가 2:1을 초과하도록 한다.

본 발명 방법의 중요한 면들 중 하나는 아밀렌이 불화 수소 촉매의 존재하에 이소부탄으로써 알킬화될 때 합성 이소펜탄의 생성을 억제하고 저해하거나 제거하는 그 능력이다. 본 발명의 다른 중요한 면은 특정 정확한 공정 조건하에 이소부탄을 사용한 아밀렌의 HF 촉매화된 알킬화 반응 중 이소펜탄을 소모하는 그 능력이다. 합성 이소펜탄 생성을 억제하고 저해하거나 제거하는 본 방법의 능력이라는 관점에서 그리고 이소펜탄 소모를 위해 제공하는 특정 상황에서, 특정 규제하에 알킬화 반응 유출 스트림내에 함유될 수 있는 이소펜탄의 양을 조절하는 능력이 제공된다. 본 발명 방법 특성 및 기여도의 어떤 것은 이소펜탄의 생성을 향한 본 방법의 선택성 또는 네가티브 선택성에 의해 정량적으로 표현되거나 나타낼 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 '선택성'은 생성된 순 합성 이소펜탄 대 공정 공급원료내에 함유된 아밀렌의 비율을 의미한다. 알킬화 반응 중 IC₅ 소모가 있는 경우, 이는 본원에서 '네가티브 선택성'으로 언급될 수 있다. 용어 '네가티브 선택성'은 소모되는 공정 공급원료내에 함유된 이소펜탄 대 상기 공급원료내에 함유된 아밀렌의 비율을 의미한다.

본 원에 사용되는 바와 같이, 용어 '합성 이소펜탄'은 이소파라핀 화합물을 사용한 올레핀 화합물의 불화 수소 촉매화된 알킬화 반응 중 생성된 순 이소펜탄을 의미할 것이다. 따라서, 알킬화 반응 단계 중 생성된 합성 이소펜탄은 알킬화 반응 영역을 이탈하는 알킬레이트 생성물 유출물내에 함유된 이소펜탄의 총 질량과 알킬화 반응 영역으로의 공급 원료내에 함유된 이소펜탄의 총 질량간의 차이일 것이다. 합성 이소펜탄이 생성되는 반응 메카니즘은 삼차 부틸 카르보늄 이온이 형성되고 이소펜탄과 파라핀 탄화수소의 최종 생성물을 형성하기 위한 연쇄 반응내에 포함되는 연쇄 개시 반응인 수소 전이 반응의 결과인 것으로 이론화된다. 아밀렌이 이소부탄으로써 알킬화될 때 일어나는 수소 전이 반응에 대한 한가지 이론화된 메카니즘은 하기와 같다. Rosenwald, R.h., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3판 (1978), 2, 50을보라.



본 발명 방법의 특징과 관련한 물리적 현상 중 어떤것은 각각 같은 수의 탄소 원자를 갖는 파라핀 탄화수소 화합물의 두 중간 분자가 반응하여 하나는 중간 분자보다 적은 탄소 원자를 갖고 다른 하나는 중간 분자보다 많은 탄소 원자를 갖는 두 별개의 파라핀 탄화수소 화합물을 형성하는 반응을 포함하는 불균형 반응을 포함하는 다양한 경쟁 반응에 기여할 수 있다고 이론화된다. 한가지 특히 중요한 불균형 반응은 하기와 같은 반응식에 의해 표현될 수 있다.



본 발명 방법은 일반적으로 반응 영역 내에서 공급원료와 촉매를 접촉시키고, 반응 영역으로부터 반응 영역 생성물 또는 유출물을 생성하고 회수하거나 제거하는 공정 단계를 포함하는 것으로 기재된다. 공급원료는 올레핀 탄화수소와 이소파라핀 탄화수소의 혼합물로 구성될 수 있다. 본 발명의 실행에 사용될 수 있는 올레핀 탄화수소는 분자당 적어도 3개의 탄소 원자를 함유하는 모노올레핀을 포함할 수 있다. 본 발명의 실행에 사용하기 위한 현재 바람직한 올레핀은 분자당 3~6개 탄소 원자를 함유하는 모노올레핀이다. 따라서, 반응기 공급원료 혼합물의 올레핀 탄화수소는 프로펜, 부텐, 펜텐, 헥센 및 이의 임의의 둘 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 모노올레핀을 포함할 수 있다. 본 발명의 실행에 사용될 수 있는 이소파라핀 탄화수소는 분자당 적어도 4개 탄소 원자를 갖는 것을 포함할 수 있으며, 바람직하게 이소파라핀은 이소부탄, 이소펜탄, 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

이소부탄에 의한 아밀렌의 촉매화된 알킬화 중 생성된 합성 이소펜탄의 양을 조절하는 수단을 제공하는 것이 본 발명 공정 또는 방법의 한가지 작용이다. 본원에서 전술한 바와 같이, 이소부탄에 의한 아밀렌의 불화 수소 촉매화된 알킬화 중, 종종 합성 이소펜탄이 생성되는 바람직하지 않은 수소 전이 부반응이 일어난다. 이소펜탄은 비견할만한 옥탄가를 갖는 다른 가솔린 성분에 비해했을 때 주로 그 높은 휘발성 또는 높은 레이드 기압 때문에 점차 바람직하지 않은 가솔린 성분이 되어 왔다. 따라서, 임의의 적합한 수단에 의해 알킬화 반응 생성물 또는 알킬레이트와 같은 가솔린 혼합 성분들로부터 이소펜탄을 제거하는 것이 바람직하거나, 순 이소펜탄 생성이 있는 경우 상기 합성 이소펜탄 생성을 저해하고 억제하거나 제거하는 것이 바람직하다.

적합한 비율의 이소펜탄이 알킬화 반응 영역 공급 혼합물 (이는 또한 아밀렌 및 이소부탄을 포함할 수 있음)의 일부로서 사용되면, 합성 이소펜탄을 생성하려는 알킬화 반응 경향이 저해되거나 억제된다고 밝혀졌다. 따라서, 합성 이소펜탄의 생성을 억제하고, 실질적으로 이소펜탄을 농도가 없는 알킬화 반응 영역 공급 혼합물이 알킬화 반응 영역내에서 알킬화 촉매와 접촉될 때 결과되는 농도 미만의 저하된 농도의 합성 이소펜탄을 갖는 반응 영역 유출 생성물 또는 알킬레이트를 제공하는데 효과적이 되도록 조절된 양의 이소펜탄을 알킬화 반응 영역 공급 혼합물에 첨가할 수 있다.

합성 이소펜탄을 생성하는 수소 전이 부반응을 억제하는데 효과적인 것으로 밝혀진 알킬화 반응 영역 공급물 내 이소펜탄 대 아밀렌의 중량비는 일반적으로 약 1.5를 초과할 수 있으나, 보다 효과적인 비율은 약 2.0을 초과하는 것이다. 알킬화 반응 영역 공급물내 이소펜탄 대 아밀렌의 효과적 비율을 위한 상한선은 주로 반응 영역 또는 공급물 내 이소펜탄 존재의 저해 효과에 의한 것보다는 부가적인 이소펜탄 부피를 조정하는 공정 시스템의 능력과 관련한 다른 인자들에 의해 설정된다. 따라서, 알킬화 반응 영역 공급물 내 이소펜탄 대 아밀렌의 중량비를 위한 상한선은 약 12:1 로써 반응 영역 공급물 내 약 1.5:1~12:1 및 바람직하게 약 2:1 ~ 약 11:1 의 이소펜탄 대 아밀렌의 비율에 대한 바람직한 범위를 제공한다. 알킬화 반응기 공급물 내 이소펜탄 대 아밀렌의 비율에 대한 보다 바람직한 범위는 2.5:1~10:1 이다.

알킬화 반응 영역 공급물 내 이소펜탄 대 아밀렌의 상기 언급된 비율내에, 반응 영역 유출물 내 이소펜탄의 질량과 반응 영역 공급물내 이소펜탄의 질량의 차이에 의해 결정되는 바 - 값인 이소펜탄의 순 소모를 효과적으로 제공하는 이소펜탄 대 아밀렌의 특정 비율이 있다. 알킬화 반응에서 이소펜탄의 순 소모를 제공하는 것으로 밝혀진 이소펜탄 대 아밀렌의 중량비는 약 4.5:1~ 약 6.5:1이다. 바람직하게, 이소펜탄의 순 소모를 제공하는데 필요한 알킬화 반응 영역 공급물 내 이소펜탄 대 아밀렌의 중량비는 약 5:1 ~ 약 6:1 이고, 가장 바람직하게 5.2:1 ~ 5.8:1이다. 따라서, 알킬화 반응 영역 공급물 내 이소펜탄 대 아밀렌의 중량비에 대한 특정한 넓은 범위내에서, 합성 이소펜탄이 생성되지 않는 일정한 지점까지만 일정한 이소펜탄 대 아밀렌 비율이 증가하고, 상기 비율 이상이면, 이소펜탄의 순 감소가 이루어지므로 알킬화 반응 중 합성 이소펜탄 생성이 저해되거나 억제된다고 밝혀졌다.

이소펜탄의 존재가 알킬화 반응 영역내에서 아밀렌의 알킬화에 대해 갖는 상기된 물리적 영향 때문에, 아밀렌 알킬레이트 생성물내에 함유된 합성 이소펜탄의 양을 조절하는 능력이 특정한 넓은 범위내에서 조절될 수 있는데서 오는 잇점이 달성된다. 더욱이, 가솔린 및 가솔린 성분의 생성을 위한 다른 정제 공정과의 그 관련에 대해 알킬화 방법을 고려할 때, 먼저 가솔린 푸울의 성분이었던 이소펜탄은 잠정적으로 이로부터 제거될 수 있고 알킬화 방법으로서의 공급원료로서 사용되어 알킬화 반응 중 소모될 수 있다.

적당한 양의 이소펜탄이 알킬화 영역 공급원료내에 함유되거나 상기 공급원료에 첨가되면, 생성된 합성 이소펜탄의 양은 반응기 유출물내 합성 이소펜탄 생성물의 양이 반응기 유출물 내 합성 이소펜탄 생성물의 중량 대 알킬화 반응 영역 공급 혼합물 내 아밀렌 중량의 비율로써 결정된 바 약 0.8:1 미만인 되도록 할 수 있다. 바람직하게, 알킬화 반응기 공급물내에 함유된 이소펜탄의 양은 합성 이소펜탄 생성물의 중량 대 알킬화 반응 영역 공급 혼합물 내에 함유된 아밀렌 중량의 비율이 약 0.6:1 미만이나 ; 바람직하게는 0.3:1 미만인 되도록 조절할 수 있다.

본 공정 또는 방법에 사용되는 촉매는 적합하게 올레핀과 이소파라핀의 알킬화 반응을 제공하는 임의의 화합물, 조성물 또는 물질일 수 있다. 알킬화 촉매는 지지되거나 지지되지 않은 액체 촉매 또는 고체 촉매일 수 있다. 바람직하게, 상업용 알킬화 촉매는 황산 및 불화 수소를 포함한다. 본 발명의 바람직한 알킬화 촉매는 본 발명 방법 또는 공정의 목적을 달성하기에 적합한 임의의 형태로 사용될 수 있다. 적합한 불화 수소 촉매 중, 소량의 물이 존재할 수 있으나 산이 실질적으로 무수 형태인 것이 바람직하다. 액체 불화 수소 촉매는 실질적으로 무수 형태는 아니나 약 0.1 중량% ~ 약 5 중량%의 범위로 존재하는 물을 가질 수 있으며, 바람직하게, 물은 0.5 중량% ~ 4 중량%의 범위로 존재할 것이다. 불화수소산 촉매는 적어도 약 86 중량% HF를 함유하는 것이 바람직하다. 따라서, 촉매의 HF 함량에 대한 편리하고 상업적으로 실제적인 범위는 86 ~ 97 중량% HF 이다.

7개 이상의 탄소 원자를 갖는 바람직한 고도로 분지된 지방족 탄화 수소의 생성을 향한 본 발명의 알킬화 반응의 선택성을 개선하기 위해, 실질적으로 화학양론적 초과량의 이소파라핀 탄화 수소가 반응 영역에서 바람직하다. 약 2:1 ~ 약 25:1의 이소파라핀 탄화수소 대 올레핀 탄화수소의 몰비가 본 발명에서 고려된다. 바람직하게, 이소파라핀 대 올레핀의 몰비는 약 5 ~ 약 20일 것이며; 가장 바람직하게 8~15일 것이다. 그러나, 이소파라핀 대 올레핀의 몰비에 대한 상기된 범위는 상업적으로 실제적인 조작 범위로 밝혀진 것이나; 일반적으로 알킬화 반응에서 이소파라핀 대 올레핀의 비율이 클수록 결과 얻어지는 알킬레이트 품질이 더 나아진다.

본 발명의 고려에서 알킬화 반응 온도는 약 $-17.8^{\circ}\text{C}(0^{\circ}\text{F})$ ~ 약 $65.6^{\circ}\text{C}(150^{\circ}\text{F})$ 이다. 보다 저온은 중합과 같은 경쟁 올레핀 부반응보다 올레핀을 사용한 이소파라핀의 알킬화 반응을 선호한다. 그러나, 전체적 반응 속도는 온도가 저하함에 따라 저하된다. 일정 범위내 온도, 및 바람직하게 약 $-1.1^{\circ}\text{C}(30^{\circ}\text{F})$ ~ 약 $54.4^{\circ}\text{C}(130^{\circ}\text{F})$ 는 상업적으로 매력적인 반응 속도에서 이소파라핀과 올레핀의 알킬화에 대한 양호한 선택성을 제공한다. 그러나 가장 바람직하게 알킬화 온도는 $10.0^{\circ}\text{C}(50^{\circ}\text{F})$ ~ $48.9^{\circ}\text{C}(120^{\circ}\text{F})$ 여야 한다.

본 발명에서 고려되는 반응 압력은 반응물에 액체 상태로 유지하기 충분한 압력에서 약 15 기압일 수 있다. 반응물 탄화 수소는 정상적으로는 알킬화 반응 온도에서 기체상이므로, 제곱 인치 당 약 40 파운드 게이지 압력 (psig) ~ 160 psig의 반응 압력이 바람직하다. 모든 반응물이 액체상이므로, 증가된 압력은

알킬화 반응에 유의한 효과를 갖지 못한다.

알킬화 반응 영역내에서, 알킬화 촉매의 존재하에 탄화수소 반응물에 대한 접촉 시간은 일반적으로 알킬화 영역 내 올레핀 반응물의 실질적으로 완전한 전환을 제공하기 충분해야 한다. 바람직하게, 접촉 시간은 약 0.05분 ~ 약 60분이다. 약 2:1 ~ 약 25:1의 이소파라핀 대 올레핀 몰비를 사용하며, 이때 알킬화 반응 혼합물은 촉매상 약 40 ~90 부피% 및 탄화수소상 약 60 ~10 부피%으로 구성되며, 이때 반응 영역에서 올레핀과 이소파라핀의 양호한 접촉이 유지되는 본 발명의 알킬화 방법에서, 올레핀 약 0.01 ~ 약 200 부피/시간/촉매 부피(v/v/hr)의 올레핀 공간 속도에서 올레핀의 필수적으로 완전한 전환이 얻어질 수 있다. 최적 공간 속도는 사용된 이소파라핀 및 올레핀 반응물의 유형, 알킬화 촉매의 특별한 조성물, 및 알킬화 반응 조건에 좌우될 것이다. 결과적으로, 바람직한 접촉 시간은 약 0.01 ~ 약 200(v/v/hr)의 올레핀 공간 속도를 제공하기 충분하며, 알킬화 영역 내에서 올레핀 반응물의 필수적으로 완전한 전환을 허용하기 충분하다.

알킬화 방법의 한가지 구체예에서, 반응물은 이들을 실질적으로 액체상으로 유지시키기 위해 충분한 압력 및 온도에서 유지시킨 후 연속적으로 분산 장치를 통해 반응 영역으로 강제할 수 있다. 분산 장치는 젯트, 노즐, 다공성 텀블 등일 수 있다. 반응물은 이어서 기계적 교반기 또는 유동 시스템의 와동과 같은 통상적인 혼합 수단에 의해 촉매와 혼합된다. 충분한 시간 후, 생성물은 그리고나서 연속적으로 촉매로부터 분리되고 반응 시스템으로부터 제거되면서, 부분적으로 소모된 촉매는 반응기로 재순환된다. 촉매의 일부는 본 원에 기재된 바와 같이, 또는 임의의 다른 적합한 처리에 의해 연속적으로 재생되거나 재활성화되어 알킬화 반응기로 반송된다.

하기 실시예는 본 발명을 더욱 예증하기 위해 제공될 것이다.

[실시예 I]

실시예 II에서 나타난 데이터는 탄화수소 공급 속도를 600 mL/시간으로 하면서 300 mL 연속 교반된 탱크 반응기 (CSTR)를 사용하여 대략 7% 산 가용성 오일 및 2% 물을 함유하는 HF 촉매를 사용하여 얻었다. 반응기 내용물의 온도는 2000 rpm의 속도로 교반하면서 32.2°C (90°F)에서 유지시켰다. 산 재순환 속도는 700 mL/시간이었다. 규정된 간격으로 샘플을 취하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석했다. 피이크 정체 확인이 요구되는 경우, 기체 크로마토그래피와 질량 스펙트럼 방법을 사용했다.

[실시예 II]

표 1에 제시된 것은 이소부탄 대 2-메틸-2-부텐 (2MB 2) 중량비 10:1을 함유하는 공급물의 알킬화로부터 얻어진 데이터이다. 제시된 것은 반응으로의 지시된 시간 간격에서의 이소펜탄 선택성 및 다른 정보이다. 이소펜탄을 형성하기 위한 2MB2의 평균 선택성은 몰기준으로 74.2% 이다. 이는 평균적으로 반응기로 공급된 대략 74 몰%의 2MB2가 몰 대 몰 기준으로 이소펜탄으로 전환됨을 지시한다. 이는 비교적 고농도 수준의 C₈ 물질이 수소 전이 메커니즘을 통해 생성된다는 지시일 수 있다. 표 2는 반응으로의 일정 시간 간격에 대한 표 1에 제시된 것에 해당하는 알킬레이트의 보다 완전한 분석으로부터의 데이터를 나타낸다. 이들 데이터는 알킬화 반응물의 주요 생성물이 C₈ 및 iC₅라는 것을 제시한다.

표 3에 제시된 것은 중량비 13:5:1의 iC₄/iC₅/2MB2를 함유하는 공급물의 알킬화로부터 얻어진 데이터이다. 이소펜탄 선택성은 iC₅를 함유하지 않은 표 1 공급물의 선택성 보다 약 80% 까지 감소되었다는 것이 중요하다. 표 4는 반응으로의 일정 시간 간격 동안 표 3에 제시된 것에 해당하는 알킬레이트의 보다 완전한 분석으로부터의 데이터를 나타낸다. 표 2와 표 4에 나타난 알킬레이트 조성물들의 비교는 표 4 알킬레이트 내 C₈ 및 C₉₊의 농도가 표 2 알킬레이트의 농도보다 유의하게 크나 C₈ 물질의 농도는 보다 낮다는 것을 지시한다. C₉₊ 물질 생성의 거의 2배 증가는 이소부탄을 사용한 아밀렌의 직접적 알킬화에 기인할 수 있다. C₈ 생성의 증가는 iC₅의 2- 및 3- 메틸 펜탄으로의 불균등한 반응 때문인 것으로 여겨진다. 데이터의 비교는 알킬화 반응기 공급원료에 이소펜탄을 첨가함으로써 기인하는, 이소펜탄 선택성에 대한 현저한 영향이 있음을 나타낸다. 수소 전이 반응은 합성 이소펜탄 생성의 억제 및 C₉₊ 알킬레이트 생성의 증가에 의해 증명되는 바와같이 적합한 양의 iC₅를 알킬화 반응기 공급원료에 첨가함으로써 억제되는 것으로 여겨진다.

표 5 및 6에 나타난 데이터는 알킬화 반응기 공급원료내 이소펜탄의 특정한 효과적 농도-수준에서의 수소 전이 반응은 알킬화 반응기 공급물 내에 보다 저농도의 iC₅를 가짐으로써 생성된 것보다 다량의 알킬화 반응 생성물 및 불균등화 반응 생성물을 제공할 만한 정도로 억제된다. 표 5에 제시된 바와 같이, 알킬화 반응기 공급 원료내에 iC₅ 대 아밀렌의 효과적 비율이 있으면, 공급원료내 iC₅의 양이 실제적으로 소모되어 iC₅의 생성에 대해서 '네가티브 선택성'을 제공한다.

표 5에 제시된 것은 중량비 10:1의 iC₅/2MB2를 함유하는 공급물의 알킬화로부터 얻어진 데이터이다. 평균적으로, 이소펜탄의 순소모, 또는 '네가티브 이소펜탄 선택성'이 있다. 이 '네가티브 이소펜탄 선택성'은 iC₅의 2- 및 3-메틸 펜탄(및 iC₄)으로의 불균등화 반응이 알킬화 반응과 함께 한다는 가능성을 지시한다. 표 6는 반응으로의 일정 시간 간격 동안 표 5에 제시된 것에 해당하는 알킬레이트의 보다 완전한 분석으로부터의 결과를 제공한다. 표 2, 4 및 6에 나타난 C₈ 및 C₉₊농도의 비교는 둘다 알킬화 반응기 공급물 내 이소펜탄 대 아밀렌 비율의 증가와 함께 증가한다는 것을 나타낸다. 이는 iC₅의 iC₄ 및 메틸펜탄으로의 증가된 불균등화 반응에 기인할 가능성이 가장 크다. 알킬레이트 내 C₈ 물질의 양은 보다 낮은 iC₅/2MB2 공급물 비율이 사용될 때 결과되는 것보다 유의하게 적으며, 수소 전이 반응이 억제된다는 것을 지시한다.

표 7 및 8에 나타난 데이터는 공급물 내에 1 이하의 iC₄/iC₅ 비율을 갖는 효과를 증명한다. 표 7에서, 데이터는 합성 이소펜탄에 대한 매우 큰 -값을 지시하며, 이는 증가된 iC₅ 소모의 지표이다. iC₅ 소모는 iC₅

의 메틸펜탄 및 iC_4 로의 불균등화 반응 결과인 것으로 여겨진다.

표 8는 반응으로의 일정 시간 간격 동안 표 7에 제시된 것에 해당하는 알킬레이트 분석의 결과를 나타낸다. 표 6 데이터와 표 8 데이터의 비교는 알킬레이트 내 C_{9+} 물질의 농도가 실질적으로 같으나, 표 8의 알킬레이트 내 C_6 물질의 농도가 표 6의 것보다 실질적으로 크다는 것을 나타낸다. 이 차이는 iC_5 의 iC_4 및 메틸펜탄으로의 불균등화 반응에 기인한 것으로 여겨진다. 표 8의 알킬레이트 내 C_8 물질의 농도는 표 6 알킬레이트의 농도보다 약 60% 적으므로, 알킬화 반응기 공급 원료 내 iC_5 농도의 증가가 수소 전이 반응을 억제시킨다는 것을 지시한다. 알킬화 반응 영역 공급물이 iC_4 보다 많은 iC_5 를 함유하면, 직접적인 알킬화 생성물에 어떤 증가가 있는 것으로는 나타나지 않았으나, 특정 한계 농도 수준 이상으로 증가된 농도의 iC_5 는 iC_5 의 순 저하, 즉 경쟁 불균등화 반응에 기인한 iC_5 의 순 소모를 결과시킨다.

[표 1]

$iC_4/2MB2$ 공급물에 대한 이소펜탄 선택성의 측정

시간, hrs.	2	4	6	8
2MB2 전환%	100.0	100.0	100.0	100.0
공급속도, (mL/hr)	600	600	600	600
공급물 g/hr	336	336	336	336
<u>공급 조성물</u>				
이소부탄 %	87.1	87.1	87.1	87.1
2MB2 %	12.9	12.9	12.9	12.9
2MB2 공급물 중량 분율/hr	0.129	0.129	0.129	0.129
2MB2 g/hr	43.3	43.3	43.3	43.3
2MB2 공급물 몰/hr	0.618	0.618	0.618	0.618
<u>생성물 분석</u>				
생성물 내 iC_5 %	9.231	9.859	10.106	10.195
생성된 iC_5 g/hr	31.016	33.126	33.96	34.26
생성된 iC_5 몰/hr	0.430	0.459	0.471	0.475
합성 iC_5 몰 (시간 당)	0.430	0.430	0.430	0.430
iC_5 선택성, (%)	69.6	74.3	76.2	76.8
(평균) %	74.2			
$iC_5/2MB2$ 비율 (공급물)	0			

[표 2]

iC₄/2MB2 공급물로부터의 알킬레이트

TOS, hrs.	2	4	6	8	평균
전환 %	100.0	99.70	100.00	100.00	100.00
경량물	10.52	10.28	9.85	9.80	10.11
C ₆ 물질 (iC ₄ 가 없는 기준)					
iC ₅	30.94	31.99	32.33	32.38	31.91
nC ₅	0.07	0.00	0.00	0.00	0.02
C ₆	2.38	2.16	2.23	2.25	2.26
C ₇	1.45	1.22	1.23	1.23	1.28
C ₈	45.79	45.73	45.69	45.87	45.77
C ₉ +	8.85	8.62	8.69	8.43	8.65
C ₆ 물질 (iC ₄ /iC ₅ 가 없는 기준)					
nC ₅	0.10	0.00	0.00	0.00	0.03
C ₆	3.45	3.18	3.30	3.33	3.32
C ₇	2.10	1.79	1.82	1.82	1.88
C ₈	66.30	67.24	67.52	67.83	67.22
C ₉ +	12.81	12.67	12.84	12.47	12.70
경량물	15.23	15.12	14.56	14.49	14.85

공급물 : 10/1 iC₄/2MB2경량물 = 이소부탄을 제외한 ≤ C₄ 인 모든 물질

[표 3]

iC₄/iC₅/2MB2 공급물 제 1 번에 대한 이소펜탄 선택성의 측정

시간, hrs.	2	4	6	8
2MB2 전환 %	99.48	99.29	99.53	99.47
공급 속도, (mL/hr)	600	600	600	600
공급물/g	336	336	336	336
<u>공급 조성물</u>				
이소부탄 %	68.14	68.14	68.14	68.14
이소펜탄 %	26.04	26.04	26.04	26.04
2MB2 %	5.03	5.03	5.03	5.03
2MB2증량%/hr	0.05	0.05	0.05	0.05
2MB2g/hr	16.88	16.88	16.88	16.88
반응한 2MB2 몰/hr	0.241	0.241	0.241	0.241
첨가된 iC ₅ g/hr	87.5	87.5	87.5	87.5
첨가된 iC ₅ 몰/hr	1.213	1.213	1.213	1.213
<u>생성물 분석</u>				
생성물 내 iC ₅ %/hr	26.145	26.701	26.697	27.017
생성물 내 iC ₅ g/hr	87.85	89.71	89.70	90.78
생성물 내 iC ₅ 몰/hr	1.218	1.244	1.243	1.258
합성 iC ₅ 몰/hr	0.005	0.031	0.030	0.045
iC ₅ 선택성 (%)	2.01%	12.8%	12.7%	18.9%
<p>평균 (4-8 hrs) = 14.8%</p> <p>iC₅/2MB2 비율 (공급물) = 5.18</p>				

[표 4]

iC₄/iC₅/2MB2 공급물 제 1 번으로부터의 알킬테이트

TOS, hrs.	2	4	6	8	평균
전환 %	99.48	99.29	99.53	99.47	99.44
경량물	0.53	0.46	0.39	0.40	0.45
C ₅ 물질 (iC ₄ 가 없는 기준)					
iC ₅	73.04	74.31	75.17	74.69	74.30
nC ₅	0.42	0.44	0.43	0.42	0.43
C ₆	2.74	2.46	2.44	2.45	2.52
C ₇	0.70	0.45	0.45	0.45	0.51
C ₈	14.39	15.24	14.98	15.21	14.96
C ₉ +	8.21	6.64	6.14	6.42	6.85
C ₆ 물질 (iC ₄ /iC ₅ 가 없는 기준)					
nC ₅	1.56	1.71	1.73	1.66	1.67
C ₆	10.16	9.58	9.83	9.68	9.81
C ₇	2.60	1.73	1.80	1.79	1.98
C ₈	53.38	59.32	60.33	60.09	58.28
C ₉ +	30.45	25.85	24.73	25.37	26.60
경량물	1.96	1.71	1.43	1.48	1.65

공급물 : 68.14% iC₄, 26.04% iC₅, 5.03% 2MB2경량물 = 이소부탄을 제외한 ≤C₄ 인 모든 물질

[표 5]

iC₄/iC₅/2MB2 공급물 제 2 번에 대한 이소펜탄 선택성의 측정

시간, hrs.	2	4	6	8
전환 %	99.34	99.38	99.50	99.15
공급 속도, mL/hr	600	600	600	600
공급물 g/hr.	336	336	336	336
<u>공급 조성물</u>				
iC ₄ %	52.57	52.57	52.57	52.57
iC ₅ %	42.48	42.48	42.48	42.48
2MB2 %	4.21	4.21	4.21	4.21
2MB2 종량%/hr	0.042	0.042	0.042	0.042
2MB2 g/hr	14.15	14.15	14.15	14.15
반응한 2MB2 몰/hr	0.202	0.202	0.202	0.202
첨가된 iC ₅ g/hr	142.7	142.7	142.7	142.7
첨가된 iC ₅ 몰/hr	1.978	1.978	1.978	1.978
<u>생성물 분석</u>				
생성물 내 iC ₅ %/hr	40.658	41.741	42.147	42.550
생성물 내 iC ₅ g/hr	136.6	140.2	141.6	143.0
생성물 내 iC ₅ 몰/hr	1.893	1.944	1.963	1.982
합성 iC ₅ 몰/hr	-0.085	-0.034	-0.015	0.003
iC ₅ 선택성 (%)	-41.98	-16.97	-7.60	1.71
평균 (4-8 시간)	-7.62			
iC ₅ /2MB2 비율 (공급물)	10.09			

[표 6]

iC₄/iC₅/2MB2 공급물 계 2 번으로부터의 알킬레이트

TOS, hrs.	2	4	6	8	평균
전환 %	99.34	99.38	99.50	99.19	99.35
경량물	0.30	0.27	0.23	0.32	0.28
C ₅ 물질 (iC ₄ 가 없는 기준)					
iC ₅	80.93	80.67	80.71	80.67	80.75
nC ₅	0.59	0.58	0.59	0.58	0.59
C ₆	4.21	4.34	4.42	4.45	4.36
C ₇	0.55	0.58	0.60	0.61	0.59
C ₈	7.13	6.76	6.67	6.71	6.82
C ₉ +	6.30	6.79	6.78	6.65	6.63
C ₆ 물질 (iC ₄ /iC ₅ 가 없는 기준)					
nC ₅	3.08	3.01	3.07	3.02	3.05
C ₆	22.07	22.47	22.91	23.02	22.62
C ₇	2.87	3.02	3.09	3.13	3.03
C ₈	37.37	34.98	34.59	34.74	35.42
C ₉ +	33.85	35.14	35.16	34.41	34.44
경량물	1.59	1.39	1.18	1.68	1.46

공급물 : 52.47% iC₄, 42.48% iC₅, 4.2% 2MB2
 경량물 = 이소부탄을 제외한 ≤ C₄ 인 모든 물질
 iC₅/2MB2 비율 (공급물) = 10.1

[표 7]

iC₄/iC₅/2MB2 공급물 제 3 번에 대한 합성 이소펜탄 선택성의 측정

시간, hrs.	2	4	6	8
전환 %	99.68	99.66	99.61	99.56
공급 속도, mL/hr	600	600	600	600
공급물 g/hr.	336	336	336	336
<u>공급 조성물</u>				
iC ₄ %	33.16	33.16	33.16	33.16
iC ₅ %	63.03	63.03	63.03	63.03
2MB2 %	3.00	3.00	3.00	3.00
2MB2 증량%/hr	0.030	0.030	0.030	0.030
2MB2 g/hr	10.093	10.093	10.093	10.093
2MB2 몰/hr	0.144	0.144	0.144	0.144
첨가된 iC ₅ g/hr	211.8	211.8	211.8	211.8
첨가된 iC ₅ 몰/hr	2.94	2.94	2.94	2.94
<u>생성물 분석</u>				
생성물 내 iC ₅ 증량%	55.73	57.66	58.43	58.36
생성물 내 iC ₅ g	187.3	193.7	196.3	196.1
생성물 내 iC ₅ 몰	2.60	2.69	2.73	2.72
합성 iC ₅ 몰/hr	-0.34	-0.25	-0.21	-0.22
iC ₅ 선택성 (%)	-236.1	-173.6	-145.8	-150.9
평균 (4-8 시간)	157.8			
iC ₅ /2MB2 비율 (공급물)	21.01			

[표 8]

iC₄/iC₅/2MB2 공급물 제 3 번으로부터의 알킬레이트

TOS, hrs.	2	4	6	8	평균
전환 %	99.68	99.66	99.61	99.56	99.63
경량물	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12
C ₅ 물질 (iC ₄ 가 없는 기준)					
iC ₅	84.29	85.03	84.80	85.14	84.82
nC ₅	0.80	0.82	0.82	0.82	0.82
C ₆	5.88	5.92	6.02	5.82	5.91
C ₇	0.94	0.96	0.96	0.98	0.96
C ₈	2.62	2.00	1.97	1.93	2.13
C ₉ +	5.36	5.16	5.32	5.19	5.26
C ₆ 물질 (iC ₄ /iC ₅ 가 없는 기준)					
nC ₅	5.07	5.48	5.37	5.54	5.37
C ₆	37.39	39.52	39.60	39.18	38.92
C ₇	5.99	6.41	6.33	6.57	6.33
C ₈	16.67	13.38	12.97	13.00	14.01
C ₉ +	34.13	34.48	34.98	34.90	34.62
경량물	0.76	0.73	0.74	0.81	0.76

공급물 : 33.16% iC₄, 63.03% iC₅, 3.00% 2MB2
 경량물 = 이소부탄을 제외한 ≤ C₄ 인 모든 물질
 iC₅/2MB2 비율 (공급물) = 21.01

[실시에 III]

실시에 IV 에 나타난 데이터는 공급물을 비-순환 촉매층 (300 ml)에 분무하여 300 mL 라이저-형 반응기를 사용하여 얻었다. 공급 속도는 실험 실시 전반에 걸쳐 300 mL/시간이었고 온도는 32.2°C (90°F) (±1.67°C (±3°F))에서 유지시켰다. 촉매는 HF 92%, 물 2%, 및 순수 2-부텐을 HF/물 촉매 혼합물에 첨가하여 생성된 산가용성 오일 6% 로 구성되었다. 샘플은 스트림상에서 서로 다른 시간에 취하고 상기와 같이 분석했다.

[실시에 IV]

표 9 는 iC₄ 64.6%, iC₅ 29.2%, 및 2MB 2 5.4% 를 함유하는 공급물의 알킬화로부터 기인하는 데이터를 나타낸다. 이들 데이터와 표 3에 나타난 유사한 공급물의 데이터를 비교하면, 훨씬 높은 수준의 iC₅ 소모가 이루어진다는 것이 곧 명백하다. 이는 이소펜탄 선택성에 대한 큰 -값에 의해 증명된다. 반면에, CSTR 반응기 내 iC₅ 대 2MB 2 비율 5.18을 함유하는 공급물의 알킬화는 iC₅ 선택성에 대한 평균값 14.8% 를 결과시켰다.

표 10 는 표 9 에 나타난 알킬레이트의 분석으로부터의 부가적 데이터를 나타낸다. 이들 결과와 표 9 의 결과의 비교는 알킬레이트 내 C₆ 물질의 농도 수준이 비슷하다는 것을 지시한다. 그러나, C₈ 및 C₉ 물질의 양은 표 9 데이터에 대해 뒤바뀌어 있다. 이들 데이터는 알킬레이트 내 C₈ 물질의 양이 감소되므로 억제된 수소 전이 반응 가능성을 지시한다. 알킬레이트 내 C₉ 물질의 농도는 이들 조건하에 직접적 알킬화 반응이 선호된다는 것을 지시한다. 이들 차이 중 약간은 CSTR과 라이저-반응기 간의 탄화수소와 산의 접촉시간의 차이로써 설명될 수 있다. CSTR에서, 접촉시간은 라이저 반응기 내 탄화 수소 체류 시간보다 몇분 큰 정도이다. 이들 데이터는 보다 짧은 체류시간은 직접적인 알킬화 생성물의 생성을 선호할 수 있으며, 보다 긴 체류시간은 불균등화 반응이 보다 큰 정도로 진행하도록 할 수 있음을 제시한다. 표 9 및 4 에 표현된 데이터는 체류 시간이 단축됨에 따라, 불균등화 반응 점도가 저하된다는 것을 예시한다.

[표 9]

iC₄/iC₅/2MB2 공급물 제 4 번째에 대한 iC₅ 선택성의 측정
(라아저 반응기)

시간, hrs.	2	4	6	10
전환 %	100.0	100.0	100.0	100.0
공급 속도, mL/hr	300	300	300	300
공급물 g/hr.	171.3	171.3	171.3	171.3
<u>공급물 조성물</u>				
iC ₄ %	64.62	64.62	64.62	64.62
iC ₅ %	29.24	29.24	29.24	29.24
2MB2 %	5.366	5.366	5.366	5.366
2MB2 중량 분율/hr	0.0537	0.0537	0.0537	0.0537
2MB2 g/hr	9.192	9.192	9.192	9.192
2MB2 몰/hr	0.131	0.131	0.131	0.131
첨가된 iC ₅ g/hr	50.09	50.09	50.09	50.09
첨가된 iC ₅ 몰/hr	0.696	0.696	0.696	0.696
<u>생성물 분석</u>				
생성물 내 iC ₅ g	46.445	49.456	43.932	47.51
생성물 내 iC ₅ %	27.113	28.871	25.646	27.736
생성물 내 iC ₅ 몰	0.644	0.685	0.609	0.659
합성 iC ₅ 몰	-0.052	-0.011	-0.087	-0.037
iC ₅ 선택성 (%)	-39.7	-8.39	-66.4	-28.24
평균 (2-10 시간)	-35.7			
iC ₅ /2MB2 비율 (공급물)	5.6			

[표 10]

iC₄/iC₅/2MB2 공급물 제 4 번으로부터의 알킬레이트 (라이저 반응기)

TOS, hrs.	2	4	6	8
전환 %	100.00	100.00	100.00	100.00
경량물	0.62	0.36	1.88	3.67
C₅ 물질 (iC₄가 없는 기준)				
iC ₅	62.45	62.40	64.56	45.00
nC ₅	0.30	0.31	0.32	0.26
C ₆	3.18	3.19	3.17	2.71
C ₇	1.49	1.48	1.24	1.77
C ₈	13.74	16.79	13.67	23.72
C ₉ +	17.46	15.36	14.92	22.87
C₆ 물질 (iC₄/iC₅가 없는 기준)				
nC ₅	0.80	0.82	0.89	0.47
C ₆	8.47	8.48	8.95	4.93
C ₇	3.97	3.94	3.49	3.22
C ₈	36.57	44.65	38.56	43.12
C ₉ +	46.48	40.84	42.10	41.58
경량물	1.65	0.95	5.29	6.68

공급물 : 64.62% iC₄, 29.24% iC₅, 52.7% 2MB2
 경량물 = 이소부탄이외의 ≤C₄ 인 모든 물질

본 발명의 특정 구체예가 예시 목적을 위해 기재되었으나, 본 발명이 이에 제한되지는 않는다. 본 발명의 다양한 다른 변경 또는 구체예는 본 명세서를 고려하여 당 업자에게 명백할 것이다. 상기 변경 또는 구체예는 본 명세서의 정신 및 범주 내에 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

아밀렌 및 이소부탄을 포함하고 합성 이소펜탄의 생성을 원하는 양으로 억제하기에 효과적인 양의 이소펜탄을 또한 포함하는 혼합물과 알킬화 촉매를 반응 영역 내에서 접촉시키는데, 상기 합성 이소펜탄의 생성을 억제하기에 효과적인 상기 혼합물내 상기 이소펜탄량이 상기 혼합물 내 이소펜탄의 중량 대 상기 혼합물 내 아밀렌 중량의 비율로써 결정되는 바 2:1 내지 12:1인 단계; 및 상기 반응 영역 내에서 반응 생성물을 생성하는 단계로 구성되는, 이소부탄에 의한 아밀렌의 알킬화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 혼합물 내 상기 이소펜탄량은 상기 혼합물 내 이소펜탄의 중량 대 상기 혼합물 내 아밀렌의 중량의 비율로써 결정되는 바 2:1 내지 10:1인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 반응 생성물은 알킬레이트 생성물과 합성 이소펜탄 생성물로 구성되는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 합성 이소펜탄 생성의 상기 바람직한 양은 상기 합성 이소펜탄 생성 중량 대 상기 혼합물 내 아밀렌 중량의 비율로써 측정되는 바 0.8:1 미만인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬화 촉매는 불화 수소를 포함하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물 내 이소부탄 대 아밀렌의 중량비는 2:1을 초과하

는 방법.