



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월11일
(11) 등록번호 10-1956064
(24) 등록일자 2019년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A62D 3/35 (2007.01) A62D 3/20 (2007.01)
(21) 출원번호 10-2014-7031863(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년02월05일
심사청구일자 2018년01월16일
(85) 번역문제출일자 2014년11월13일
(65) 공개번호 10-2014-0139136
(43) 공개일자 2014년12월04일
(62) 원출원 특허 10-2014-7022535
원출원일자(국제) 2013년02월05일
심사청구일자 2014년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/024728
(87) 국제공개번호 WO 2013/122777
국제공개일자 2013년08월22일
(30) 우선권주장
13/396,121 2012년02월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US01963918 A1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자
셰브론 유.에스.에이.인크.
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 불링거 캐년
로드 6001
(72) 발명자
팀켄, 헤-경 조
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 불링거 캐년 로
드 6001
힐리, 손 스티븐
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 불링거 캐년 로
드 6001
윈터, 손 솔로모
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 불링거 캐년 로
드 6001
(74) 대리인
특허법인충정

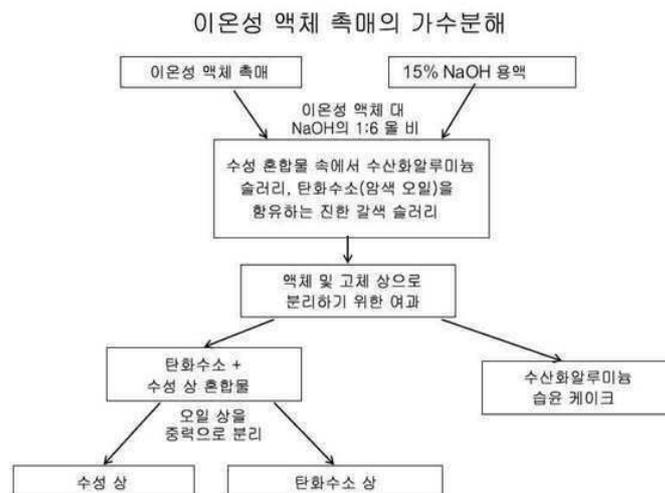
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 사용된 이온성 액체 촉매의 안전한 폐기를 위한 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명자들은, 안전한 폐기를 위한 사용된 이온성 액체 촉매를 제조하는 방법 및 장치로서, 무수 금속 할라이드(anhydrous metal halide)를 포함하는 사용된 이온성 액체 촉매를 염기성 용액으로 -20 °C 내지 90 °C 에서 가수분해하여 가수분해된 생성물을 생산하고, 할로젠화수소 가스를 방출시키고, 또한 상기 할로젠화수소 가스를 염기성 용액 내에 용해시키는 단계를 포함하는 방법 및 장치를 제공한다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

US04690810 A*

US20100147740 A1*

US20110111508 A1

US20110152566 A1

US20070142213 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 안전한 폐기를 위한 사용된 이온성 액체 촉매를 제조하는 방법으로,

무수 금속 할라이드 (anhydrous metal halide) 를 포함하는 사용된 이온성 액체 촉매를 염기성 용액으로 -20 ℃ 내지 90 ℃ 에서 가수분해하여 가수분해된 생성물을 생산하고, 할로젠화수소 가스를 방출시키며, 또한 상기 할로젠화수소 가스를 염기성 용액 내에 용해시키는 단계를 포함하고,

상기 가수분해 동안 할로젠화수소 가스가 방출되고, 상기 할로젠화수소 가스가 상기 가수분해에 사용된 염기성 용액 내에 용해되어 중화되는 것인, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 사용된 이온성 액체 촉매는 클로로알루미늄에이트인 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 사용된 이온성 액체 촉매가 하이드로카빌-치환된-피리디늄 클로로알루미늄에이트, 하이드로카빌-치환된-이미다졸륨 클로로알루미늄에이트, 4급 아민 클로로알루미늄에이트, 트리알킬 아민 하이드로젠 클로라이드 클로로알루미늄에이트, 알킬 피리딘 하이드로젠 클로라이드 클로로알루미늄에이트, 및 이들의 혼합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 무수 금속 할라이드가 $AlCl_3$, $AlBr_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, $InCl_3$, $InBr_3$, 및 이들의 혼합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 가수분해가, $LiOH$, $NaOH$, KOH , $CsOH$, $RbOH$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, NH_4OH , $Ba(OH)_2$, 및 이들의 혼합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 염기를 포함하는 염기성 용액으로 수행되는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 사용된 이온성 액체 촉매의 완전한 충전물 (full charge) 보다 적은 양을 탄화수소 전환 공정 장치로부터 제거하여, 탄화수소 전환 공정 장치가 연속적으로 작동하도록 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 사용된 이온성 액체 촉매가 결합 중합체 (conjunct polymer) 를 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 탄화수소 상으로부터 비-수-반응성 수성 상 (non-water-reactive aqueous phase) 을 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 가수분해가, 사용된 이온성 액체 촉매를 가수분해 용기에 첨가함으로써 연속적으로 진행되며 그동안 상기 가수분해된 생성물이 가수분해 용기 밖으로 배출되는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

염기성 용액의 pH 를 폐기를 위한 목적 pH 로 조절하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 폐기를 위한 목적 pH 가 4 내지 10 인 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 폐기를 위한 목적 pH 가 5 내지 9 인 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 사용된 이온성 액체 촉매 및 상기 염기성 용액은, 0.5:1 내지 1:20 의 사용된 이온성 액체 촉매 대 염기의 몰비로 함께 혼합되는 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 가수분해된 생성물은 위험하지 않은 폐기물 처리 설비로 보내지는 방법.

청구항 16

제 1 항의 방법을 수행하기 위해 구성된 용기를 포함하는, 안전한 폐기를 위한 사용된 촉매를 제조하는 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 안전한 폐기를 위한 사용된 이온성 액체 촉매의 제조방법 및 장치에 관한 것이다.

[0002] 본 출원은 2012 년 10 월 26 일자로 출원된 Group Art Unit 1774 의 미국특허출원번호 13/662,250 의 연속이며, 2012 년 2 월 14 일자로 출원된 Group Art Unit 1736 의 미국특허출원번호 13/396,121 의 분할출원이며, 둘 모두는 그들 전문이 본원에 포함되어 있다.

배경 기술

[0003] 이온성 액체 촉매는 사용 후에 안전하게 폐기될 필요가 있다. 처리하지 않으면, 이들은 수 반응성 (water reactive) 이 매우 높을 수 있으며, 처분 또는 폐기하기에 안전하지 않을 수 있다.

발명의 내용

[0004] 본 출원은, 안전한 폐기를 위한 사용된 이온성 액체 촉매를 제조하는 방법으로서, 무수 금속 할라이드 (anhydrous metal halide) 를 포함하는 사용된 이온성 액체 촉매를 염기성 용액으로 -20 °C 내지 90 °C 에서 가수분해하여 가수분해된 생성물을 생산하고, 할로겐화수소 가스를 방출시키고, 또한 상기 할로겐화수소 가스를 염기성 용액 내에 용해시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0005] 도 1은 이온성 액체 촉매의 가수분해에 대한 하나의 구현예의 흐름도의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 무수 금속-할라이드-함유 사용된 이온성 액체 촉매는, 사용된 이온성 액체 촉매를 가수분해한 후 분리시켜 비-수-반응성 수성 상, 탄화수소 상 및 고체 상을 생산함으로써 안전하고 경제적인 폐기를 위해 처리된다.

[0007] 상기 방법으로 처리하기 전에, 사용된 촉매는 수 반응성이고 통상적인 방법들로 폐기하기에는 부적합하다. "수 반응성 (water reactive)" 은, 조성물이 수분과 격렬하게 반응하여, 때때로 독성 가스의 방출, 폭발, 또는 화염을 야기하는 것을 의미한다. 수 반응성 물질들은 습윤되는 경우 위험한데, 그 이유는 이들이 물과 화학적 반응을 일으키기 때문이다. 이러한 반응은 건강상의 독성 위험을 나타내는 가스를 방출할 수 있다. 또한, 물이 이러한 물질들과 접촉하는 경우에 발생된 열은, 종종 혼합물이 자발적으로 연소 또는 폭발하도록 하기에 충분하다.

이온성 액체 촉매

[0009] 무수 금속 할라이드를 포함하는 이온성 액체 촉매들은 탄화수소 전환 공정에 대해 촉매작용 하기에 매우 효과적이다. 탄화수소 전환 공정들의 예들은 파라핀 알킬화, 올레핀 이량체화, 올레핀 올리고머화, 동시 발생하는 알킬화 및 올리고머화, 이성체화, 및 방향족 알킬화이다. 탄화수소 전환 공정은 가솔린, 중간 증류물, 기유 (base oil), 또는 석유화학 성분들을 제조하는데 사용된 것일 수 있다.

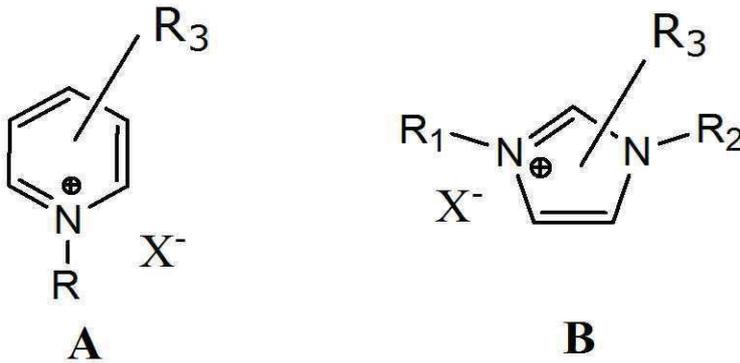
[0010] 무수 금속 할라이드를 포함하는 이온성 액체 촉매는 복합체를 형성하는 적어도 2개의 성분들로 구성된다. 이온성 액체 촉매의 제 1 성분은, 촉매에 루이스 산 관능기를 제공하는 무수 금속 할라이드를 포함한다. 금속 할라이드는, 무수 알루미늄 할라이드들, 알킬 알루미늄 할라이드, 갈륨 할라이드, 및 알킬 갈륨 할라이드를 포함하는, 13족 금속들의 화합물들로부터 선택된다. 구체적인 금속 할라이드들, 예를 들면, AlCl₃, AlBr₃, GaCl₃, GaBr₃, InCl₃, InBr₃, 및 이들의 혼합물들은 사용된 이온성 액체 촉매 중에 존재할 수 있다. 순수 및 응용 화학 국제 연합 (International Union of Pure and Applied Chemistry; IUPAC) 의 2007년 6월 22일자 버전의 주기율표를 13족 금속들을 정의하는 데 사용한다.

[0011] 이온성 액체 촉매를 함유하는 무수 금속 할라이드의 촉매 활성을 유지하기 위하여, 금속 할라이드는 무수 상태로 유지된다. 무수 금속 할라이드들은 수 반응성인데, 이는 무수 금속 할라이드들이 대기 중의, 탄화수소 공급물들 중의, 또는 물 속에서의 수분과 반응함을 의미한다. 수분과의 반응은 매우 격렬한 경향이 있으며 독성의 할로겐화수소 가스를 생성하며, 반응은 금속 할라이드들의 일부 또는 전부를 금속 하이드록시드 및 수화된 금속 할라이드들로 전환시킨다.

[0012] 이온성 액체 촉매를 구성하는 제 2 성분은 유기 염 또는 염들의 혼합물이다. 이들 염들은 일반식 Q+A⁻ 로 특징지어질 수 있으며, 여기서 Q⁺ 는 암모늄, 포스포늄, 보로늄, 아이오도늄, 또는 설포늄 양이온이고, A⁻ 는 음으로 하전된 이온, 예컨대, Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, BF₄⁻, BCl₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, TaF₆⁻, CuCl₂⁻, FeCl₃⁻, HSO₃⁻, RSO₃⁻, SO₃CF₃⁻, 알킬-아릴 설포네이트, 및 벤젠 설포네이트 (예를 들면, 3-설포르트리옥시페닐) 이다. 하나의 구현예에서, 제 2 성분은, 약 1 내지 약 12 개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 잔기들을 함유하는 4급 암모늄 할라이드들을 갖는 것들, 예를 들면, 트리메틸아민 하이드로클로라이드, 메틸트리부틸암모늄 할라이드, 또는 치환된 헤테로사이클릭 암모늄 할라이드 화합물들, 예를 들면, 하이드로카빌-치환된-피리디늄 할라이드 화합물들, 예를 들면, 1-부틸피리디늄 할라이드, 벤질피리디늄 할라이드, 또는 하이드로카빌-치환된-이미다졸륨 할라이드들, 예를 들면, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 클로라이드로부터 선택된다.

[0013] 하나의 구현예에서, 이온성 액체 촉매를 구성하는 제 2 성분은, 특성이 흡습성이고 주위 환경으로부터 물 분자들을 끌어당기고 유지하는 경향이 있는 유기 염이다. 이들 이온성 액체 촉매들과 관련하여, 이온성 액체 촉매의 원래의 상태 및 이의 촉매 성능을 유지하기 위하여, 무수 금속 할라이드들 및 유기 염들 둘 모두를 촉매 합성 전에 완전히 건조시키고, 촉매 반응 동안에 수분이 없는 조건들을 유지시킨다.

[0014] 하나의 구현예에서, 이온성 액체 촉매는, 하이드로카빌-치환된-피리디늄 클로로알루미늄네이트, 하이드로카빌-치환된-이미다졸륨 클로로알루미늄네이트, 4급 아민 클로로알루미늄네이트, 트리알킬 아민 하이드로겐 클로라이드 클로로알루미늄네이트, 알킬 피리딘 하이드로겐 클로라이드 클로로알루미늄네이트, 및 이들의 혼합물들로 이루어진 군으로부터 선택된다. 예를 들면, 사용된 이온성 액체 촉매는 산성 할로알루미늄네이트 이온성 액체, 예컨대, 각각 일반식 A 및 B 의 알킬 치환된 피리디늄 클로로알루미늄네이트 또는 알킬 치환된 이미다졸륨 클로로알루미늄네이트 일 수 있다.



[0015] 상기 일반식 A 및 B 에서; R, R₁, R₂, 및 R₃ 는 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실기이고, X는 클로로알루미늄네이트이다. 하나의 구현예에서, X는 AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, 또는 Al₃Cl₁₀⁻ 이다. 상기 일반식 A 및 B 에서, R, R₁, R₂, 및 R₃ 는 동일하거나 동일하지 않을 수 있다. 하나의 구현예에서, 이온성 액체 촉매는 N-부틸피리디늄 헵타클로로디알루미늄네이트 (N-butylpyridinium heptachlorodialuminate) [NBuPy⁺][Al₂Cl₇⁻] 이다. 하나의 구현예에서, 사용된 이온성 액체 촉매는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 헵타클로로디알루미늄네이트 (1-ethyl-3-methylimidazolium heptachlorodialuminate) [emim⁺][Al₂Cl₇⁻] 이다.

[0017] 사용된 이온성 액체 촉매

[0018] 이온성 액체 촉매를 사용하여 탄화수소 전환 공정에 대해 촉매작용한 후에, 이는 탈활성화될 수 있거나, 추가의 탄화수소 전환들을 위해 더 이상 필요하지 않을 수 있다. 본 발명자들은 이러한 촉매를 사용된 이온성 액체 촉매라고 한다.

[0019] 하나의 구현예에서, 사용된 이온성 액체 촉매는 알킬 피리디늄, 알킬 이미다졸륨, 또는 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 양이온을 포함한다. 또다른 구현예에서, 사용된 이온성 액체 촉매는 일반식 RR' R" N H⁺ Al₂Cl₇⁻ 을 가질 수 있으며, 여기서 N은 질소 함유기이고, RR' 및 R" 는 1 내지 12 개의 탄소를 함유하는 알킬기이며, 여기서 RR' 및 R" 는 동일하거나 동일하지 않을 수 있다.

[0020] 하나의 구현예에서, 사용된 이온성 액체 촉매는 탄화수소 전환 공정으로부터의 완전한 충전물 (full charge) 이다. 또다른 구현예에서, 사용된 이온성 액체 촉매는 탄화수소 전환 공정으로부터의 촉매의 완전한 충전물의 일부이다. 하나의 구현예에서, 사용된 이온성 액체 촉매의 완전한 충전물보다 적은 양은 탄화수소 전환 반응기 또는 공정 장치로부터 제거되어 탄화수소 전환 반응기 또는 공정 장치가 연속적으로 작동되도록 한다. 사용된 이온성 액체 촉매는 공정 장치로부터 배수될 수 있으며, 또한 소비된 이온성 액체 촉매 (spent ionic liquid catalyst) 로서 언급될 수도 있다. 예를 들면, 사용된 이온성 액체 촉매는 탄화수소 전환 공정 장치 내의 촉매의 완전한 충전물의 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만일 수 있다. 촉매의 완전한 충전물보다 적은 양을 제거함으로써, 탄화수소 전환 공정은, 공정을 중단하거나 방해하지 않

고, 신선하거나 재활성화된 이온성 액체 촉매를 점진적으로 제거하고 추가하면서 연속적으로 작동될 수 있다.

[0021] 잔류 탄화수소 또는 결합 중합체 (Residual Hydrocarbon or Coniunct Polymer)

[0022] 하나의 구현예에서, 사용된 이온성 액체 촉매는 잔류 탄화수소 또는 결합 중합체를 추가로 포함한다. 잔류 탄화수소 또는 결합 중합체는 탄화수소 전환 공정들 동안에 사용된 이온성 액체 촉매 중에서 형성되고 생성될 수 있다. 용어 결합 중합체는, 이들 중합체성 분자들을 다른 중합체들과 구분하기 위해, 파인즈 (Pines) 및 이파티에프 (Ipatieff) 가 처음으로 사용하였다. 조절되거나 반-조절된 중합체에 의해 더 작은 분자들의 반복 단위들로부터 형성된 화합물들인 일부 다른 중합체들과 달리, "결합 중합체들 (conjiunct polymers)" 은, 중합화, 알킬화, 환화 (cyclization), 첨가, 제거 및 하이드라이드 이동 반응 (hydride transfer reactions) 을 포함하는 동시 발생하는 산-촉매화된 변형들에 의해 2개 이상의 반응 장치들로부터 비대칭적으로 형성된 "슈도-중합체성 (pseudo-polymeric)" 화합물들이다. 결과적으로, 생산된 "슈도-중합체성"은 다양한 구조들 및 치환 패턴들을 갖는 다수의 화합물들을 포함할 수 있다. 따라서, "결합 중합체들"의 골격 구조들은, 매우 간단한 선형 분자들로부터 매우 복잡한 다중-환 구조의 분자들의 범위를 갖는다. 결합 중합체들 중의 유사한 중합체 종들의 일부 예들은 Miron et al. (Journal of Chemical and Engineering Data, 1963), 및 Pines (Chem. Tech., 1982) 에 의해 보고되었다. 결합 중합체들은 또한 정제 산업의 숙련가들에게, 저 올레핀성 (low olefinicity) 및 저 관능기들 (low functional groups) 을 갖는 파라핀계 생성물들 및 탄화수소들이 촉매 상 (catalyst phase) 에서 일반적으로 비혼화성인 경우, 이들의 적색-호박색으로 인하여 "적색 오일들" 로 일반적으로 공지되어 있거나 촉매 상에서의 이들의 높은 흡수율로 인하여 "산-가용성 오일들 (acid-soluble oils)" 로 일반적으로 공지되어 있다. 본 출원에서, 용어 "결합 중합체들" 은 또한 ASO들 (산-가용성-오일들), 적색 오일들, 및 C12+ 알킬레이트들을 포함한다. 잔류 탄화수소는 탄화수소 전환 공정으로부터의 반응하지 않은 출발 물질들, 또는 별도로 수집되지 않은 탄화수소 전환 공정으로부터의 생성물들일 수 있다.

[0023] 사용된 이온성 액체 촉매를 폐기하는 한 가지 방법은 소각 (incineration) 하는 것이다. 소각은 고가의 폐기 방안일 뿐만 아니라 사용된 이온성 액체 촉매의 수-반응성 특성은 소각을 힘들게 만든다. 사용된 이온성 액체 촉매가 소각 단계 동안에 수분에 노출됨에 따라, 이는 독성 및 부식성 가스, 및 소각 장비를 손상시킬 수 있는 부식성 물질들을 생성할 수 있다. 따라서, 사용된 이온성 액체 촉매들에 대한 더 안전하고 더 비용 효율적인 폐기 공정에 대한 필요성이 존재한다. 본 발명자들은, 소비된 이온성 액체 촉매가 조절된 가수분해에 의해 환경 친화적인 물질들로 전환될 수 있으며 비용 효율적인 방법으로 폐기될 수 있음을 발견하였다.

[0024] 가수분해

[0025] 사용된 이온성 액체는 물로 가수분해되거나 염기성 용액으로 가수분해된다. 가수분해 조건들을 주의 깊게 선택함으로써, 반응열을 조절하고 가수분해 동안에 형성된 위험한 가스가 가수분해 용액 매질에 의해 포획되도록 할 수 있다. 하나의 구현예에서, 가수분해는, 사용된 이온성 액체 촉매 및 물에 의해 형성된 산을 중화시키기에 충분히 강한 염기 및 물을 포함하는 염기성 용액을 사용한다. 하나의 구현예에서, 가수분해에 사용될 수 있는 염기는 완전히 가수분해되어, pH 10 이상의 염기성 용액을 형성하는 염기이다. 염기들의 예들은 LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, NH₄OH, Ba(OH)₂, 및 이들의 혼합물들이다. 하나의 구현예에서, 염기의 양이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 수산화암모늄이다. 또다른 구현예에서, 가수분해 용기 (vessel) 는 LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, NH₄OH, Ba(OH)₂, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 염기를 포함하는 염기성 용액을 담는다.

[0026] 염기성 용액은 사용된 염기의 용해도 및 강도에 따라, 1 중량% 내지 60 중량% 의 염기, 5 중량% 내지 30 중량% 의 염기, 8 중량% 내지 25 중량% 의 염기, 또는 10 중량% 내지 20 중량% 의 염기를 포함할 수 있다.

[0027] 하나의 구현예에서, 사용된 이온성 액체 촉매 및 염기성 용액은, 사용된 이온성 액체 촉매 대 염기가 0.5:1 내지 1:20, 1:1 내지 1:15, 또는 1:1 내지 1:10 의 몰비로 함께 혼합된다. 가수분해가 수행되는 온도는 -20 °C 내지 90 °C이다. 가수분해가 수행되는 압력은 80 내지 2500 kPa이다. 하나의 구현예에서, 가수분해는 주변 온도 및 압력에서 수행된다. 하나의 구현예에서, 가수분해는 1주 미만, 50 시간 미만에서 일어나며, 일부 구현예들에서 10 시간 미만, 또는 1 시간 미만에서 일어날 수 있다. 하나의 구현예에서, 가수분해는 1 분 내지 60 분, 10 분 내지 45 분, 또는 15 분 내지 40 분 사이에서 일어난다. 하나의 구현예에서, 가수분해는 사용된 이온성 액체 촉매를 가수분해 용기 내로 첨가하면서 가수분해된 생성물을 꺼냄으로써 연속적으로 진행된다. 연속 장치의 가

수분해 용기 내의 사용된 이온성 액체 촉매 및 수용액의 혼합물의 체류 시간은 10 분 내지 10 시간의 범위일 수 있다.

- [0028] 하나의 구현예에서, 가수분해 반응을 주의 깊게 조절하여 반응 온도 및 압력을 조절할 수 있다. 가수분해와 관련된 발열을 조절하기 위하여, 작업자는, 이온성 액체가 가수분해 용액 매질로 공급되는 속도를 조절할 수 있다. 냉각 코일을 첨가함으로써, 가수분해 온도를 조절할 수 있고 통상적으로 물인 가수분해 매질의 증발을 최소화할 수 있다. 일부 구현예들에서, 가수분해 온도를 90 °C 미만, 70 °C 미만, 또는 50 °C 미만으로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0029] 가수분해는 교반하거나 교반하지 않고 또는 펌프를 통해 재순환시켜서 수행할 수 있다. 하나의 구현예에서, 사용된 이온성 액체 촉매는 염기성 용액에 서서히 첨가된다. 사용된 이온성 액체 촉매를 서서히 첨가하는 것은 가수분해 온도를 조절하는데 도움을 줄 수 있다. 가수분해는 연속적으로, 반-연속적으로, 또는 배치식 (in batches) 으로 수행될 수 있다.
- [0030] 하나의 구현예에서, 가수분해에 사용된 용기는 금속, 플라스틱, 수지 또는 유리로 제작된다. 용기는, 교반하거나 또는 펌프를 통해 용기 주변에 재순환시키는 것과 같은 임의의 적합한 방법으로 교반되거나 혼합될 수 있다. 하나의 구현예에서, 용기는 난류 (turbulent flow) 가 제공되도록 설계하여 완전한 혼합이 일어나도록 한다. 가수분해는 매우 발열성일 수 있기 때문에, 일부 구현예들에서, 냉각 코일(들) 또는 팬(들)을 사용하여 적절한 온도를 유지시킬 수 있다.
- [0031] 가수분해한 후에, 사용된 이온성 액체 촉매 및 염기성 용액의 혼합물의 최종 pH를 조절할 수 있다. 대안적으로, 염기성 용액의 pH를 조절하여 폐기를 위한 목적 pH에 도달할 수 있다. 하나의 구현예에서, 가수분해 조건들을 조절함으로써, 비-수-반응성 수성 상 (non-water-reactive aqueous phase) 에 대한 허용가능한, 중성 근처의 pH 에 도달한다. 중성 근처의 pH 에서, 수성 상은 위험하지 않은 폐 스트림 (waste stream) 으로서 처리될 수 있으며, 위험하지 않은 유출성 폐기물 처리 설비들로 보내질 수 있다. 하나의 구현예에서, 비-수-반응성 수성 상의 pH는 4 내지 10, 5 내지 9, 또는 6 내지 8이다.
- [0032] 하나의 구현예에서, 할로젠화수소 가스는 가수분해 동안에 방출되며 할로젠화수소 가스는 염기성 용액 내로 용해되고 중화된다 (즉, 염기와 반응됨). 예를 들면, 클로로알루미늄에이트를 포함하는 사용된 이온성 액체 촉매를 가수분해하는 경우, 염화수소가 방출되고 염기성 용액 내로 용해될 수 있다. 염화수소를 염기성 용액 내로 포획하고 이를 중화시키는 것은, 독성 및 부식성 가스의 대기 중으로의 방출을 방지한다.
- [0033] 가수분해 단계는, 액체 상에서 슬러리를 형성하는 고체 입자들을 생산한다. 예를 들면, 클로로알루미늄에이트를 포함하는 사용된 이온성 액체 촉매를 가수분해하는 경우, 수산화알루미늄, 산화알루미늄 및 수화된 염화알루미늄을 함유하는 고체 침전물들을 함유하는 슬러리가 형성된다.
- [0034] 액체 및 고체 상들의 분리
- [0035] 고체 및 액체 상들을 함유하는 가수분해된 생성물은, 예를 들면, 고체 상으로부터 액체 상을 분리하기 위한 여과 또는 원심분리를 사용하는 분리기에 의해 분리된다. 하나의 구현예에서, 액체 상은 대부분의 잔류 탄화수소 및, 비-수-반응성인, 가부분해 생성물의 수성 상을 함유한다. 하나의 구현예에서, 분리된 액체 상은 가수분해 생성물 내에 5 중량% 미만, 2 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만의 고체 물질을 함유한다.
- [0036] 액체-고체 분리 전 또는 동안에, 유기 중합체 또는 무기 응고제 (coagulant) 를 가수분해 생성물에 첨가하여, 액체 상을 고체 상으로부터 보다 효율적으로 분리할 수 있고/할 수 있거나 고체 상 내의 임의의 화학적으로 결합된 물을 감소시킬 수 있다.
- [0037] 여과는 가수분해 생성물을 액체 상 및 고체 상으로 분리하는데 사용된 방법일 수 있다. 고체 상으로부터 액체 상을 우수하게 분리하는 임의의 여과기 및 여과기 매질이 사용될 수 있다. 여과기는 액체 유동에 대해 수직으로 또는 가로질러 위치한 반-투과성 장벽이다. 여과기 매질 및 깊이는 고체 상 내의 입자들의 크기 및 양에 따라 크기가 결정된다. 하나의 구현예에서, 여과기는 중력 또는 가압 급속 여과기 (pressure rapid filter) 이다.
- [0038] 여과기는 상향-유동으로, 하향-유동으로, 또는 그 중간의 각에서 작동할 수 있다. 여과기에 사용될 수 있는 여과기 매질의 예들은 거대 입자 층 지지체 상의 모래 또는 무연탄의 심층 (deep bed) (예를 들면, 3" 초과 내지 50" 이하) 을 포함한다. 혼합 매질 여과기 층들을 또한 사용할 수 있다.

[0039] 하나의 구현예에서, 고체 상은 탄화수소, 물 또는 둘 모두로 세정하여 고체 상 내에 유지된 탄화수소 생성물들 및/또는 수용성 생성물들을 제거한다. 세정물 (rinsate) 을 액체 상에 첨가하거나 또는 별도로 취급할 수 있다.

[0040] 고체 상 (Solid Phase)

[0041] 가수분해된 생성물로부터 분리된 고체 상은, 수 반응성이 아닌 가수분해된 생성물의 고체 상을 포함한다. 이는 안전하게 취급되거나 폐기물로서 폐기되거나 코커 장치 (coker unit) 로 보내질 수 있다. 일부 구현예들에서, 고체 상은 매립지 속에 폐기될 추가의 공정을 필요로 하지 않는다. 일부 구현예들에서, 고체 폐기물은 위험한 폐기물로서 폐기될 필요가 있는 잔류 물질들을 포함한다.

[0042] 하나의 구현예에서, 고체 상은, 사용된 이온성 액체 내의 무수 금속 할라이드의 가수분해에 의해 형성된 반응 생성물들을 포함한다. 예를 들면, 클로로알루미늄에이트를 포함하는 사용된 이온성 액체 촉매를 가수분해하는 경우, 수산화알루미늄, 산화알루미늄 및 수화된 염화알루미늄을 포함하는 고체 침전물들을 함유하는 슬러리가 형성된다. 하나의 구현예에서, 75 중량% 초과, 80 중량% 초과, 또는 90 중량% 초과 무수 금속 할라이드가 가수분해되어 고체 상 내에 수집된다. 하나의 구현예에서, 고체 상은 40 중량% 미만, 30 중량% 미만, 또는 20 중량% 미만의 물 및 잔류 탄화수소를 포함한다.

[0043] 하나의 구현예에서, 고체 상은 하나 이상의 부식 금속들 (corrosion metals), 또는 이의 생성물들로부터 유래될 수 있는 금속을 포함한다. 부식 금속들의 예들은, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Ti, V, W, 및 이들의 혼합물들과 같은 합금 강들 (steel alloys) 내에 포함된 것들이다. 부식 금속들의 생성물들의 예들은 수산화금속들, 산화금속들, 또는 염화금속들이다. 부식 금속들의 제거는, 액체 상을 폐 유출물 처리 또는 다른 용도들에 보다 적합하게 할 수 있다.

[0044] 액체 상으로부터의 탄화수소 상의 분리 (Separating Hydrocarbon Phase from the Liquid Phase)

[0045] 하나의 구현예에서, 액체 상은 액체/액체 분리기에서 수성 상 (aqueous phase) 및 탄화수소 상 (hydrocarbon phase) 으로 추가로 분리된다. 상기 분리는, 상이한 밀도의 2 개의 비혼화성 용매 상 사이의 액체 상의 성분들을 분리하는 임의의 액체/액체 분리를 사용하여 수행된다. 분리는 분별 깔때기 또는 적가 깔때기 내에서와 같이, 중력을 사용하여 수행될 수 있다. 상기 분리는 또한, 특히 분리될 용적이 매우 크거나 분리가 1시간 미만, 30 분 미만, 또는 10 분 미만과 같이 신속히 수행되는 것이 바람직한 경우, 원심분리를 사용하여 수행될 수 있다.

[0046] *수성 상은 유출물 처리 시설에 보내지거나, 시설에 보내져서 NaOH를 회수하는, 수성 폐기물로서 폐기시키는 것을 포함하는, 다수의 수단들에 의해 용이하게 취급될 수 있다. 탄화수소 상은 연료로서 후속적인 정제 작업에서 사용될 수 있거나 또는 정제 탄화수소 풀 (refinery hydrocarbon pool) 내에서 재순환될 수 있다. 예를 들면, 탄화수소 상은 분리될 수 있고, 정제 공정으로의 용매 또는 공급물로서 사용될 수 있다. 하나의 구현예에서, 탄화수소 상은 코커 장치용 공급물로서, 기유 또는 증류 공장으로의 공급물로서 사용될 수 있거나; 연료 오일로서 사용될 수 있다.

[0047] 실시예들

[0048] 실시예 1 - 무수 금속 할라이드를 포함하는 사용된 이온성 액체 촉매:

[0049] 본 실시예에서 본 발명자들은 N-부틸피리디늄 헵타클로로디알루미늄에이트 (N-butylpyridinium heptachlorodialuminate; $C_5H_5NC_4H_9Al_2Cl_7$) 이온성 액체 촉매를 사용하였다. 당해 촉매는 하기 조성을 가졌다:

| 성분 | 중량% |
|----|------|
| Al | 12.4 |
| Cl | 56.5 |
| C | 24.6 |
| H | 3.2 |
| N | 3.3 |

[0050]

[0051] 상기 촉매는 이소부탄과의 C3/C4 올레핀 알킬화에 사용되어, 알킬레이트 가솔린을 제조하였다. 알킬화 동안, 사용된 촉매는 5 중량%의 결합 중합체를 축적하였다. 사용된 촉매는 또한, 알킬화 공정 내의 부식 부산물들로부터의 미량의 Fe, Ni, Cu 및 Cr을 축적하였다.

[0052] 실시예 2 - 사용된 이온성 액체 촉매의 가수분해:

[0053] 173.3 g의 15 중량% NaOH 용액을 오버헤드 교반기 (overhead stirrer)가 장착된 1L 비이커 속에서 제조하였다. 교반하는 동안, 실시예 1로부터의 58.66 g의 사용된 이온성 액체 촉매를, 36분의 기간에 걸쳐, 가수분해로부터의 발열을 50 °C 미만으로 조절하는 속도로 NaOH 용액에 서서히 첨가하였다. 갈색 슬러리가 형성되었으며 갈색 슬러리가 들어있는 용액의 최종 pH는 약 5이었다. 갈색 슬러리를 여과하여 습윤 여과기 케이크 (wet filter cake)로서의 수산화알루미늄/산화알루미늄 고체를 포획하였다.

[0054] 여과기 케이크를 헵탄 및 탈이온수 (de-ionized water)로 세정하여, 여과기 케이크로부터의 임의의 스트리핑가능한 (strippable) 탄화수소를 제거하고, 상기 스트리핑가능한 탄화수소를 액체 여액 (liquid filtrate)에 첨가하였다. 78.8 g의 세정된 습윤 여과기 케이크를 회수하였다. 액체 여액을 분별 깔때기를 사용하여 탄화수소 상 및 수성 상으로 추가로 분리하였다. 탄화수소 상을 건조시켜 헵탄 용매를 제거하고, 0.34g의 황갈색 색상을 지닌 중질 탄화수소 (heavy hydrocarbon)를 회수하였다.

[0055] 회수된 탄화수소 상의 비등점 분포를, ASTM D 6352 - 04 (Reapproved 2009), "Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700 °C by Gas Chromatography"를 사용하여 고온 증류용 가스 크로마토그래피로 측정하였으며, 그 결과들을 하기에 나타낸다.

| % | 온도, C (F) |
|-----|------------|
| IBP | 204 (399) |
| 10 | 303 (578) |
| 30 | 354 (670) |
| 50 | 394 (742) |
| 70 | 443 (830) |
| 90 | 539 (1003) |
| FBP | 720 (1328) |

[0056]

[0057] 비등점 분포 데이터는, 회수된 탄화수소 상이 700 °C 초과인 최종 비등점을 가졌음을 나타내었다. 상기 중질 탄화수소는 코크 장치용 공급물 또는 연료 오일을 포함하는, 많은 목적들을 위한 유용한 생성물일 수 있다.

[0058] 실시예 3 - 가수분해된 생성물 스트림들의 물질 균형:

[0059] 실시예 2로부터의 수성 상 및 고체 상의 성분 분석을 수행하였다. 성분 분석은, 수성 상이 주로 Na, Al, N, C, 및 매우 낮은 부식 금속 이온 농도 (계기 검출 한계 미만) 를 함유하였음을 나타내었다. 실시예 2로부터의 고체 상 (세정된 습윤 여과기 케이크) 의 성분 분석은, 다량 (즉, 70 중량% 초과) 의 부식 금속들이 고체 상 내에 포함되었음을 나타내었다.

[0060] 실시예 2 주변의 성분 물질 균형들을 계산하여, 사용된 이온성 액체 촉매 및 염기성 용액의 공급물 조성의 주요 성분들이 어떻게 가수분해된 생성물 상들 (hydrolyzed product phases) 내에서 재분포되었는지를 이해하였다. 하기 표들은, 공급물들 (이온성 액체 촉매 + NaOH 용액) 및 수득되는 상이한 가수분해된 생성물 상들 (탄화수소 상, 비-수-반응성 수성 상, 및 고체 상) 내의 주요 성분들의 분포를 나타낸다.

[0061] 공급물 조성:

| 성분 | 사용된 이온성 액체 촉매, 중량% | 결합 중합체, 중량% | NaOH 용액, 중량% |
|----|-----------------------|-------------|--------------|
| C | 86 | 14 | 0 |
| N | 100 | 0 | 0 |
| Cl | 99 | 1 | 0 |
| Al | 100 | 0 | 0 |
| Na | 0 | 0 | 100 |
| Fe | 100 | 0 | 0 |

[0062]

[0063] 생성물 조성:

| 성분 | 수성 상, 중량% | 탄화수소 상, 중량% | 고체 상(습윤 여과기 케이크), 중량% |
|----|-----------|-------------|-----------------------|
| C | 68 | 2.1 | 30 |
| N | 52 | <1 | 48 |
| Cl | 82 | <1 | 18 |
| Al | 0.3 | <1 | 99.7 |
| Na | 84 | <1 | 16 |
| Fe | 3 | 0 | 97 |

[0064]

[0065] 조성 분석은, 사용된 이온성 액체 촉매 내의 99.5 중량% 초과 무수 염화알루미늄이 고체들 (예를 들면, 수산화알루미늄 및 산화알루미늄) 으로 전환되고 습윤 여과기 케이크 내에 수집되었음을 나타내었다. 대부분의 N-부틸피리디늄 클로라이드가 가수분해 공정 동안에 완전하게 남은 것으로 여겨진다. 조성 분석은, 50 중량% 초과 N-부틸피리디늄 클로라이드가 수성 상 내에 용해되었고 나머지는 습윤 여과기 케이크 위에 침착되었음을 제안하였다. 대부분의 NaOH 용액은 NaCl 로 전환되었고, 수성 상 내에 용해되었다. Fe로 나타낸 바와 같은, 대부분의 부식 금속 생성물들은 습윤 여과기 케이크 내에 수집된 고체 상 내에 침착되었다.

[0066] "포함하는(including)", "함유하는 (containing)", 또는 "에 의해 특징지어지는 (characterized by)" 과 동의어인, 변화하는 용어 "포함하는(comprising)" 은 포괄적이거나 개방형이며, 추가적인 인용하지 않은 성분들 또는 방법 단계들을 제외시키지 않는다. 변화하는 어구 "로 이루어진" 은 특허청구범위에 명시되지 않은 어떠한 요소, 단계, 또는 성분을 배제한다. 변화하는 어구 "로 필수적으로 이루어진" 은 청구항의 영역을 명시된 물질들 또는 단계들 및 특허청구된 발명의 "기본 및 신규 특징(들)에 실질적으로 영향을 미치지 않는 것들" 로 제한한다.

[0067] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위의 목적들을 위해, 달리 나타내지 않는 한, 명세서 및 특허청구범위에 사용된 양들, 퍼센트들 또는 비율들, 및 다른 수치들을 표현하는 모든 숫자들은 용어 "약" 에 의해 모든 예들에서 변형된 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본원에 기재된 모든 범위들은 단점들 (endpoints) 을 포함하며 독립적으로 조합할 수 있다. 하한 및 상한을 갖는 수치 범위가 기재되어 있는 경우에는 언제나, 당해 범위내 속한 어떠한 숫자도 또한 구체적으로 기재되어 있는 것이다.

[0068] 정의되지 않은 임의의 용어, 약어 또는 약칭은, 본 출원이 출원된 시점에 당해 분야의 숙련가가 사용하는 통상의 의미를 갖는 것으로 이해된다. 단수 형태들 ("a," "an," 및 "the") 은 달리 표현하여 명백하게 하나의 예로 제한하지 않는 한 복수의 참조들을 포함한다.

[0069] 본 출원에 인용된 공보들, 특허들 및 특허 출원들 모두는, 각각의 개개 공보, 특허 출원 또는 특허가 이의 전문이 참조로 혼입되는 것으로 구체적으로 및 개별적으로 나타낸 경우와 동일한 정도로 이의 전문이 참조로 본원에 혼입되어 있다.

[0070] 이러한 기재된 설명은 가장 우수한 방식을 포함하는 본 발명을 기재하기 위한, 또한 당해 분야의 어떠한 숙련가도 본 발명을 제조하여 사용할 수 있도록 하기 위한 예들을 사용한다. 상기 기재된 본 발명의 예시적인 구현예들의 많은 변형들은 당해 분야의 숙련가들에게 용이하게 일어날 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 특허청구범위의 영역내에 속하는 모든 구조 및 방법들을 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 달리 명시하지 않는 한, 개별 성분 또는 성분들의 혼합물이 선택될 수 있는 성분들, 물질들 또는 다른 성분들의 속 (genus) 의 열거는 나열된 성분들 및 이들의 혼합물들의 모든 가능한 하위-속 (sub-generic) 조합물들을 포함하는 것으로 의도된다.

도면

도면1

