



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년05월15일  
(11) 등록번호 10-1264942  
(24) 등록일자 2013년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 29/12 (2006.01) C07C 2/56 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7016532  
(22) 출원일자(국제) 2005년12월16일  
심사청구일자 2010년12월15일  
(85) 번역문제출일자 2007년07월19일  
(65) 공개번호 10-2007-0091346  
(43) 공개일자 2007년09월10일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/045707  
(87) 국제공개번호 WO 2006/073749  
국제공개일자 2006년07월13일  
(30) 우선권주장  
11/021,167 2004년12월21일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US6235959 A  
US5750455 A  
GB0558487 A

(73) 특허권자  
세브린 유.에스.에이.인크.  
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 블링거 캐년  
로드 6001  
(72) 발명자  
팀켄, 해경 씨  
미합중국 캘리포니아주 94706 알바니 포모나 애비  
뉴 710  
엘로마리, 살레  
미합중국 캘리포니아주 94534 페어플레드 롤링 미  
도우스 코트4460  
(뒤편에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 총정

전체 청구항 수 : 총 28 항

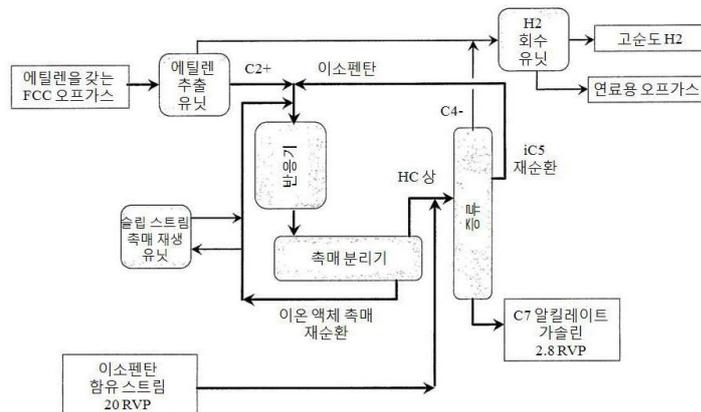
심사관 : 서상용

(54) 발명의 명칭 **이온 액상 촉매를 이용한 통합 알킬화 방법**

(57) 요약

저가의 성분으로부터 고품질 가솔린 블렌딩 성분의 제조를 위한 통합 정제 방법이 개시된다. 또한, 연료 가스 제조의 감소에 의한 정제의 작동 효율을 개선시키는 동시에 낮은 휘발성의 고품질 가솔린 블렌딩 성분을 제조하는 방법이 개시된다. 상기 방법들은 이온 액상 촉매를 이용하여 에틸렌으로 펜텐을 함유하는 정제 스트림을 알킬화하는 단계를 포함한다.

대표도



(72) 발명자

**트럼블, 스티브**

미합중국 캘리포니아주 94577 산레안드로 브리드  
애비뉴 398

**클레버돈, 로버트**

미합중국 캘리포니아주 94598 월넛 크릭 몬테주  
마 코트 646

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 일차 에틸렌 함유 정제 스트림을 제공하는 단계;
- (b) 상기 일차 스트림으로부터  $C_{2+}$  분획을 분리하여 상기 일차 스트림에 비해 에틸렌이 더 풍부한 이차 정제 스트림을 제조하는 단계;
- (c) 이소펜탄 함유 정제 스트림을 제공하는 단계;
- (d) 알킬화 조건의 알킬화 구역 내에서, 4차 질소가 하이드로카빌 치환된 4차 피리디늄 클로라이드 또는 4차 이미다졸륨 클로라이드를 포함하고, HCl 공촉매를 더 포함하는 이온 액상 촉매의 존재 하에서 및 IV B족 금속 화합물 부재하에서 상기 이소펜탄 함유 정제 스트림을 상기 이차 정제 스트림과 접촉시켜 적어도 65%의 에틸렌 전환을 획득하는 단계; 및
- (e) 상기 알킬화 구역으로부터 낮은 휘발성의 고품질 가솔린 블렌딩 성분을 회수하는 단계를 포함하되,  
상기 알킬화 조건은  $-40^{\circ}\text{C}$  내지  $+150^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 및 대기압 내지 8000 kPa의 압력이고,  
상기 낮은 휘발성의 고품질 가솔린 블렌딩 성분은 7 이하의 레이드 증기압(Reid Vapor Pressure, RVP)을 갖는, 낮은 휘발성을 갖는 고품질의 가솔린 블렌딩 성분의 제조를 위한 통합 정제 방법.

### 청구항 2

- (a) 수소 및  $C_2-C_5$  올레핀을 포함하는 일차 정제 스트림을 제공하는 단계;
- (b) 상기 일차 스트림으로부터  $C_{2+}$  분획을 분리하여 상기 일차 스트림에 비해 올레핀이 더 풍부한 이차 정제 스트림 및 상기 일차 스트림에 비해 수소가 더 풍부한 삼차 정제 스트림을 제조하는 단계;
- (c) 이소펜탄 함유 정제 스트림을 제공하는 단계;
- (d) 알킬화 조건의 알킬화 구역 내에서, 4차 질소가 하이드로카빌 치환된 4차 피리디늄 클로라이드 또는 4차 이미다졸륨 클로라이드를 포함하고, HCl 공촉매를 더 포함하는 이온 액상 촉매의 존재 하에서 및 IV B족 금속 화합물 부재하에서 상기 이소펜탄 함유 정제 스트림을 상기 이차 정제 스트림과 접촉시켜 적어도 65%의 에틸렌 전환을 획득하는 단계;
- (e) 상기 알킬화 구역으로부터 낮은 휘발성의 고품질 가솔린 블렌딩 성분을 회수하는 단계; 및
- (f) 상기 삼차 정제 스트림으로부터 수소를 회수하는 단계를 포함하되,  
상기 알킬화 조건은  $-40^{\circ}\text{C}$  내지  $+150^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 및 대기압 내지 8000 kPa의 압력이고,  
상기 낮은 휘발성의 고품질 가솔린 블렌딩 성분은 7 이하의 레이드 증기압(Reid Vapor Pressure, RVP)을 갖는, 연료 가스 제조를 감소시키고 동시에 낮은 휘발성의 고품질 가솔린 블렌딩 성분을 제조함으로써 정제의 작동 효율을 개선하는 방법.

### 청구항 3

- (a) 일차 에틸렌 함유 정제 스트림을 제공하는 단계;
- (b) 상기 일차 스트림으로부터  $C_{2+}$  분획을 분리하여 상기 일차 스트림에 비해 에틸렌이 더 풍부한 이차 정제 스트림을 제조하는 단계;
- (c) 이소펜탄 함유 정제 스트림을 제공하는 단계;
- (d) 알킬화 조건의 알킬화 구역 내에서, 4차 질소가 하이드로카빌 치환된 4차 피리디늄 클로라이드 또는 4차 이미다졸륨 클로라이드를 포함하고, HCl 공촉매를 더 포함하는 이온 액상 촉매의 존재 하에서 및 IV B족 금속 화합물 부재하에서 상기 이소펜탄 함유 정제 스트림을 상기 이차 정제 스트림과 접촉시켜 적어도 65%의 에틸렌 전환을 획득하는 단계; 및

(e) 상기 알킬화 구역으로부터 낮은 휘발성의 고품질 가솔린 블렌딩 성분을 회수하는 단계를 포함하되,  
상기 알킬화 조건은  $-40^{\circ}\text{C}$  내지  $+150^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 및 대기압 내지 8000 kPa의 압력이고,  
상기 낮은 휘발성의 고품질 가솔린 블렌딩 성분은 7 이하의 레이드 증기압(Reid Vapor Pressure, RVP)을 갖는 방법에 의해 제조된 낮은 휘발성을 갖는 고품질 가솔린 블렌딩 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,  
상기 에틸렌 함유 정제 스트림은 FCC 유닛으로부터의 오프가스(offgas)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,  
상기 에틸렌 함유 정제 스트림은 FCC 탈에탄화기 오버헤드(FCC de-ethanizer overhead)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,  
상기 이온 액상 촉매는 4차 질소가 알킬 치환된 4차 피리디늄 클로라이드 또는 4차 이미다졸륨 클로라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,  
상기 이온 액상 촉매는 1-부틸-4-메틸-피리디늄 클로로알루미늄에이트(BMP), 1-부틸-피리디늄 클로로알루미늄에이트(BP) 및 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 클로로알루미늄에이트(BMIM)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,  
상기 고품질 가솔린 블렌딩 성분을 가솔린에 블렌딩하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,  
상기 이소펜탄 함유 스트림은 FCC 유닛으로부터 추출된 이소펜탄, 수소첨가분해 유닛으로부터 추출된 이소펜탄, 원유의 정제로부터 유도된 C<sub>5</sub> 및 C<sub>6</sub> 스트림, 또는 개질기로부터 추출된 C<sub>5</sub> 및 C<sub>6</sub> 스트림을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,  
상기 일차 에틸렌 함유 정제 스트림은 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 펜텐을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서,  
상기 일차 정제 스트림은 수소를 함유하고, 상기 일차 스트림에 비해 수소가 더 풍부한 상기 일차 정제 스트림으로부터 C<sub>2</sub>-분획을 분리하는 단계; 및 상기 C<sub>2</sub>-분획으로부터 수소를 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

(f) 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜텐 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 올레핀을 포함하는 삼차 정제 스트림을 제공하는 단계;

(g) 이소부탄, 이소펜탄 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 이소파라핀을 포함하는 사차 정제 스트림을 제공하는 단계;

(h) 알킬화 조건의 이차 알킬화 구역에서 상기 삼차 및 사차 정제 스트림을 이온 액상 촉매와 접촉하는 단계; 및

(i) 상기 이차 알킬화 구역에서 가솔린 블렌딩 성분을 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 촉매 및 HCl 공촉매는 60:1 내지 10:1의 몰 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

제2항에 있어서,

상기 에틸렌 함유 정제 스트림은 FCC 유닛으로부터의 오프가스(offgas)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 16**

제3항에 있어서,

상기 에틸렌 함유 정제 스트림은 FCC 유닛으로부터의 오프가스(offgas)를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 17**

제2항에 있어서,

상기 에틸렌 함유 정제 스트림은 FCC 탈에탄화기 오버헤드(FCC de-ethanizer overhead)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 18**

제3항에 있어서,

상기 에틸렌 함유 정제 스트림은 FCC 탈에탄화기 오버헤드(FCC de-ethanizer overhead)를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 19**

제2항에 있어서,

상기 이온 액상 촉매는 4차 질소가 알킬 치환된 4차 피리디늄 클로라이드 또는 4차 이미다졸륨 클로라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 20**

제3항에 있어서,

상기 이온 액상 촉매는 4차 질소가 알킬 치환된 4차 피리디늄 클로라이드 또는 4차 이미다졸륨 클로라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 21**

제19항에 있어서,

상기 이온 액상 촉매는 1-부틸-4-메틸-피리디늄 클로로알루미늄네이트(BMP), 1-부틸-피리디늄 클로로알루미늄네이트(BP) 및 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 클로로알루미늄네이트(BMIM)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 22**

제20항에 있어서,

상기 이온 액상 촉매는 1-부틸-4-메틸-피리디늄 클로로알루미늄네이트(BMP), 1-부틸-피리디늄 클로로알루미늄네이트(BP) 및 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 클로로알루미늄네이트(BMIM)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 23**

제2항에 있어서,

상기 이소펜탄 함유 스트림은 FCC 유닛으로부터 추출된 이소펜탄, 수소첨가분해 유닛으로부터 추출된 이소펜탄, 원유의 정제로부터 유도된 C<sub>5</sub> 및 C<sub>6</sub> 스트림, 또는 개질기로부터 추출된 C<sub>5</sub> 및 C<sub>6</sub> 스트림을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 24**

제3항에 있어서,

상기 이소펜탄 함유 스트림은 FCC 유닛으로부터 추출된 이소펜탄, 수소첨가분해 유닛으로부터 추출된 이소펜탄, 원유의 정제로부터 유도된 C<sub>5</sub> 및 C<sub>6</sub> 스트림, 또는 개질기로부터 추출된 C<sub>5</sub> 및 C<sub>6</sub> 스트림을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 25**

제2항에 있어서,

상기 일차 에틸렌 함유 정제 스트림은 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 펜텐을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 26**

제3항에 있어서,

상기 일차 에틸렌 함유 정제 스트림은 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 펜텐을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 27**

제2항에 있어서,

상기 촉매 및 HCl 공촉매는 60:1 내지 10:1의 몰 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 28**

제3항에 있어서,

상기 촉매 및 HCl 공촉매는 60:1 내지 10:1의 몰 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 29**

제2항에 있어서,

상기 고품질 가솔린 블렌딩 성분을 가솔린에 블렌딩하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 저가 성분으로부터 고품질의 가솔린 블렌딩 성분의 제조를 위한 통합 정제 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현대의 정제장치는 유체 촉매 분해(FCC), 수소첨가분해(HCR), 알킬화, 및 파라핀 이성질화와 같은 다수의 향상된 유닛들을 이용한다. 그 결과, 이러한 정제장치는 현저한 양의 이소펜탄을 생성한다. 역사적으로, 이소펜탄은 높은 휘발성(20.4 레이드 증기압(RVP))을 보인다고 할지라도, 그것은 고옥탄(92 RON)을 갖는 가솔린용의 바람직한 블렌딩 성분이었다. 가솔린 휘발성에 대해 보다 엄격한 제한을 가하는 환경법들이 발효됨에 따라, 그의 높은 휘발성 때문에 가솔린 중 이소펜탄의 사용은 제한되었다. 그 결과로서, 특히 더운 여름철 동안에, 부산물인 이소펜탄의 용도를 찾는 문제가 심각해졌다. 더욱이, 가솔린 조성물들이 그들의 산소첨가 성분으로서 MTBE 대신에 에탄올을 더욱 사용함에 따라, 이소펜탄은 가솔린 휘발성 상제 내용을 만족시키기 위하여 가솔린 풀 내에 접근할 수 없게 된다. 따라서, 가솔린 휘발성 문제는 매우 심각해지고 있으며, 더욱이 가솔린 블렌딩 성분으로서 이소펜탄의 사용을 제한한다.

[0003] 본 발명의 방법은 이온 액상 촉매를 이용하여 에틸렌 함유 정제 스트림으로 이소펜탄을 알킬화함으로써 바람직하지 않은 이소펜탄을 저-RVP 가솔린 블렌딩 성분으로 전환하여 상기 문제를 해결한다. 프로필렌, 부틸렌, 및 펜텐과 같은 다른 올레핀도 이소펜탄을 전환하여 저-RVP 탄화수소 산물을 제조하는데 사용될 수 있다. 과량의 이소펜탄을 감소함으로써, 이소펜탄의 저장 부담 및/또는 이소펜탄의 사용에 관한 걱정을 제거할 수 있다.

[0004] 일반적으로, 경질 파라핀 또는 경질 올레핀의 보다 고가의 산물로의 전환은 정제 산업에 매우 수익성이 있다. 이는 올레핀으로 파라핀의 알킬화에 의해, 및 올레핀의 중합에 의해 달성되어 왔다. 이 분야에서 가장 널리 사용되는 방법들 중 하나는 황산 또는 플루오르화수소산을 이용하여 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 올레핀으로 이소부탄을 알킬화하여 고옥탄가를 갖는 가솔린 산물을 제조하는 것이다. 상기 방법은 1940년대부터 정제 산업에 사용되어 왔다. 상기 방법은 고품질 및 깨끗하게 연소하는 고옥탄 가솔린에 대한 증가하는 요구에 의해 도출되었다.

[0005] 현대 정제장치에서 상업적인 파라핀 알킬화 방법은 촉매로서 황산 또는 플루오르화수소산을 이용한다. 상기 방법들 모두 초기에 반응기를 채우기 위하여 매우 많은 양의 산을 필요로 한다. 황산 플랜트도 오프사이트(off-site) 재생을 위해 매우 많은 양의 사용된 산을 매일 수거해야 한다. 이후 사용된 황산은 소각되어 SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>를 회수하고 신선한 산이 제조된다. 큰 부피의 사용된 산을 취급해야 하는 필요성은 황산 기초 방법의 단점으로 고려된다. 반면, HF 알킬화 플랜트는 온사이트(on-site) 재생 능력을 갖고 HF의 일일 양도 낮은 수준이다. 하지만, HF의 에어로졸 형성 경향은 잠재적으로 현저한 환경 위험을 제공하고 HF 알킬화 방법이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 알킬화 방법에 비해 덜 안전하게 한다. 현대 HF 방법들은 잠재적인 위험을 최소화하기 위해 종종 에어로졸 감소를 위한 물 스프레이 및 촉매 첨가제와 같은 추가적인 안전 조치를 요구한다.

[0006] 상기 촉매들이 최고 품질의 알킬레이트를 경제적으로 생산하기 위해 성공적으로 사용되어 왔다고 할지라도, 보다 안전하고 환경 친화적인 촉매 시스템에 대한 요구는 관련 산업의 이슈가 되었다. 본 발명의 이온 액상 촉매는 상기 요구를 충족한다.

[0007] 또한, 본 발명의 실행은 과량의 연료 가스 생산과 관련된 문제 및 폐기물의 정제를 해결한다. 이는 예컨대, 이소펜탄의 알킬화를 위한 올레핀의 소스로서 FCC 유닛으로부터의 오프가스 중의 에틸렌을 이용함으로써 수행된다. 일반적으로 FCC 오프가스는 20 부피%에 달하는 에틸렌을 함유한다. 에틸렌 또는 코커(coker) 가스

와 같은 다른 올레핀을 함유하는 다른 올레핀 스트림이 본 방법에 또한 사용될 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 전체 가솔린 부피가 증가된다. FCC 탈에탄화기(de-ethanizer)로부터의 연료 가스의 순수한 양이 감소하고, 따라서 연료 가스 처리 장치의 부담을 감소시킨다. 본 발명의 다른 장점은 에틸렌을 추출하면 FCC 오프가스 중의 수소 순도를 개선하는 것이다. 오프가스 중의 개선된 수소 농도는 압력-스윙 흡착(PSA) 유닛 또는 선택적인 수소-투과성 멤브레인 유닛과 같은, 수소 회수 유닛을 사용한 순수한 수소의 경제적 회수를 가능하게 할 수 있다. 연료 가스 생산에 관한 엄격한 환경 법령들 및 현대 정제장치에서 수소의 부족을 고려하면, 연료 가스 감소 및 수소 생산의 장점은 매우 바람직하다.

[0008] 가장 경제적인, 따라서 가장 바람직한 올레핀 스트림은 수소, 메탄, 에탄 및 에틸렌을 함유하는 FCC 탈에탄화기 오버헤드 또는 올레핀을 함유하는 코커 가스이다. 본 발명의 방법은 옥탄 손실은 거의 없으면서도 이소펜탄 스트림을 낮은 RVP 디메틸 펜탄 및 트리메틸 부탄 가솔린 분획으로 전환시킨다. 또한, 상기 FCC 탈에탄화기로부터의 연료 가스의 순수량은 감소되고, 따라서 연료 가스 처리 장치에 대한 부담을 감소시킨다.

[0009] 더욱이, 본 발명은 종래의 알킬화 방법에 비해 매우 우수하고 환경적으로 건전한 방법으로, 가솔린 중의 가장 바람직한 블렌딩 성분인 알킬레이트 가솔린을 제조할 수 있는 신규의 파라핀 알킬화 방법을 포함한다. 종래의 방법과 비교하면, 본 발명에 따른 방법은 종래의 알킬화에 비해 다음과 같은 현저한 장점을 제공한다:

- [0010] - 황산 및 플루오르화수소산 알킬화 플랜트에 비해 비용의 현저한 감소
- [0011] - 황산 알킬화 플랜트에 비해 작동 비용의 현저한 감소
- [0012] - 촉매 재고 부피의 현저한 감소 (잠재적으로 90%)
- [0013] - 현저하게 감소된 촉매 보충율(잠재적으로 황산 플랜트에 비해 98%)
- [0014] - 보다 높은 가솔린 수율
- [0015] - 비교가능하거나 보다 우수한 생성물 품질 (옥탄가, RVP, T50)
- [0016] - 현저한 환경, 건강 및 안전 장점들
- [0017] - 이소펜탄 및 에틸렌을 포함하는 알킬화 공급물의 확장

[0018] 또한, 본 발명에 따른 방법을 이용하면 정제장치는 이소펜탄 및 에틸렌 모두를 업그레이드할 수 있고 동시에 종래의 알킬화 공급 성분들(예컨대, 부탄, 프로필렌, 펜탄, 및 이소부탄)을 반응하여 고품질 가솔린 블렌딩 성분을 제조할 수 있다. 상기 반응에 사용되는 이온 액상 촉매의 높은 활성 및 선택도에 의해 상기 추가적인 능력이 일부 가능해진다. 상기 모든 알킬화 반응이 이온 액상 촉매로 수행되고 황산 또는 플루오르화수소산 촉매를 이용하여 수행되지 않는 경우 본 발명은 가장 우수한 장점들을 제공한다.

**발명의 상세한 설명**

[0019] 발명의 요약

- [0020] 본 발명은
- [0021] (a) 일차 에틸렌 함유 정제 스트림을 제공하는 단계;
- [0022] (b) 상기 일차 스트림으로부터 C<sub>2+</sub> 분획을 분리하여 상기 일차 스트림에 비해 에틸렌이 더 풍부한 이차 정제 스트림을 제조하는 단계;
- [0023] (c) 이소펜탄 함유 정제 스트림을 제공하는 단계;
- [0024] (d) 알킬화 조건의 알킬화 구역 내에서 이온 액상 촉매의 존재 하에서 상기 이소펜탄 함유 정제 스트림을 상기 이차 정제 스트림과 접촉시키는 단계; 및
- [0025] (e) 상기 알킬화 구역으로부터 낮은 휘발성의 고품질 가솔린 블렌딩 성분을 회수하는 단계를 포함하는 낮은 휘발성을 갖는 고품질의 가솔린 블렌딩 성분의 제조를 위한 통합 정제 방법을 제공한다.
- [0026] 또한, 본 발명은 연료 가스 제조의 감소에 의해 정제의 작동 효율을 개선시키는 동시에 낮은 휘발성의 고품질

가솔린 블렌딩 성분을 제조하는 방법을 제공한다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 낮은 휘발성을 갖는 고품질 가솔린 블렌딩 조성물을 제공한다.

[0028] **상세한 설명**

[0029] 공급원료

[0030] 본 발명의 방법에 대한 공급원료들 중 하나는 올레핀을 함유하는 정제 스트림이다. 상기 스트림의 예는 FCC 오프가스, 코커 가스, 올레핀 복분해(metathesis) 유닛 오프가스, 폴리올레핀 가솔린 유닛 오프가스, 메탄올 대 올레핀 유닛 오프가스 및 메틸-t-부틸 에테르 유닛 오프가스를 포함한다. 바람직한 올레핀은 에틸렌이다. 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 에틸렌의 바람직한 소스는 FCC로부터의 오프가스인데, 이는 약 20 부피%까지의 에틸렌을 함유할 수 있다. 상기 스트림은 또한 프로필렌, 부틸렌 및 펜텐을 함유할 수 있다. FCC 오프가스는 바람직하게 에틸렌이 풍부한, 일반적으로 약 50 부피%의 C<sub>2+</sub> 분획, 및 수소가 풍부한 경질 분획을 제조하는 에틸렌 추출 유닛을 통해 통과된다. C<sub>2+</sub> 분획은 알킬화 반응기로 공급된다.

[0031] 본 발명의 방법에 대한 다른 공급원료는 이소파라핀, 바람직하게 이소펜탄을 함유하는 정제 스트림이다. 이소펜탄을 함유하고 본 발명의 방법에 의해 사용될 수 있는 정제 스트림은 FCC 유닛, 수소첨가분해 유닛, 원유 정제로부터의 C<sub>5</sub> 및 C<sub>6</sub> 스트림, 및 개질기로부터 추출된 C<sub>5</sub> 및 C<sub>6</sub> 스트림을 포함하지만, 그에 한정되지는 않는다. 한 정제장치로부터 추출된 펜탄 샘플을 분석한 결과 상기 공급원료는 86.4%의 이소-펜탄, 8%의 n-펜탄, 0.9%의 n-부탄, 3.4%의 C<sub>6</sub>s-C<sub>9</sub>s 및 0.2%의 올레핀(C<sub>4</sub> 및 C<sub>5</sub> 올레핀)을 함유하는 것으로 나타났다. 그것은 또한 88 ppm 황(머캅탄) 및 0.4 ppm 질소를 함유하였다. 바람직한 현재의 가솔린에 대한 RVP 목표는 7 내지 8 범위인 것에 비해, 상기 공급 스트림은 20의 매우 높은 RVP를 나타냈다.

[0032] 상기 이소펜탄-함유 스트림은 이소부탄과 같은 다른 이소파라핀도 함유할 수 있다. 이소부탄은 예컨대 수소첨가분해 유닛으로부터 회수하거나 구입될 수 있다.

[0033] 촉매

[0034] 화학 반응에 대한 신규 매질 및 용매로서 이온 액체의 사용 및 특히 촉매적 방법은 과거 몇 년 동안 인기를 얻었다. 이온 액체가 올레핀 다이머화(dimerization), 올레핀 올리고머화(oligomerization) 및 중합화, 이성체화(isomerization), 알킬화, 수소화(hydrogenation), 딜스-알데르 고리화(Diels-Alder cyclization) 및 다른 다수 반응과 같은 일련의 반응에서 용매로서 사용되어 온 본 연구 분야에서 압도적인 변화가 있어 왔다. 요컨대, 이온 액체는 광범위한 유기 반응 및 공정에 있어서 용매로 사용되어 왔다.

[0035] 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐 및 이소부틸렌과 같은 올레핀에 의해 이소부탄 또는 이소펜탄과 같은 이소파라핀의 알킬화에 영향을 줄 수 있는 다수의 액체 또는 고체 산 촉매들이 알려져 있다. 산업 실무에서 가장 널리 사용되는 촉매들은 농축 황산 및 플루오르화수소산 단독 또는 그와 삼불화 붕소(boron trifluoride)와 같은 루이스 산과 혼합된 형태이다.

[0036] 상기 방법들은 주요한 단점을 갖는다: 그의 독성 및 그의 높은 수준의 휘발성에 기인한 플루오르화수소산; 및 부담스러운 재생을 필요로 하는 상당한 부피의 촉매 소비에 기인하는 황산. 상기 이유들은 알루미늄실리케이트 또는 황산으로 처리된 지르코니아와 같은 메탈 옥사이드와 같은 고체 또는 고체에 지지된 촉매를 개발하는 동기를 부여하였다. 하지만, 고체 촉매는 일반적으로 낮은 수준의 선택도 및 낮은 수준의 활성을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 알루미늄 클로라이드의 사용이 또한 연구되고 제안되었다.

[0037] 본 발명에 따른 방법은 바람직하게 적어도 하나의 알루미늄 할라이드(aluminum halide) 및 적어도 하나의 4차 암모늄 할라이드(quaternary ammonium halide) 및/또는 적어도 하나의 아민 할로하이드레이트(amine halohydrate)를 포함하는 촉매 조성물을 제공한다. 본 발명에 사용될 수 있는 상기 알루미늄 할라이드는 가장 바람직한 알루미늄 클로라이드이다.

[0038] 본 발명에 사용될 수 있는 상기 4차 암모늄 할라이드는 본 명세서에 참조문헌으로 전체가 인용되고, 역시 촉매의 제조 방법을 교시하는 미국 특허 제 5,750,455호에 개시되어 있다.

[0039] 본 발명의 방법에 대해 가장 바람직한 이온 액상 촉매는 N-부틸피리디늄 클로로알루미늄에이트(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>)이다. 메탈 할라이드는 촉매 활성화 및 선택도를 변경하는 공촉매로서 사용될 수 있다. 상기 목적을 위해 통상적으로 사용되는 할라이드는 로벅과 이버링(Roebuck and Evering)(Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 9, 77, 1970)에 의해 간행된 바와 같이 NaCl, LiCl, KCl, BeCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, CuCl, ZrCl<sub>4</sub>, AgCl, 및 PbCl<sub>2</sub>를 포함한다. 바람직한 금속 할라이드는 CuCl, AgCl, PbCl<sub>2</sub>, LiCl, 및 ZrCl<sub>4</sub>이다.

[0040] HCl 또는 임의의 브뢴스테드 산(Bronsted acid)이 효과적인 공촉매로서 사용될 수 있다. 본 발명을 실행하는데 유용한 상기 공촉매 및 이온 액상 촉매의 사용은 공개된 미국 출원 제 2003/0060359 및 2004/0077914호에 개시되어 있다. 이온 액상 촉매 시스템의 촉매 활성을 증강시키는데 사용될 수 있는 다른 공촉매는 미국 특허 제 6,028,024호에서 허차우어 등(Hirschauer et al.)에 의해 개시되어 있는 IVB 금속 화합물 바람직하게 금속 할라이드, 예컨대 TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>3</sub>, TiBr<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, ZrBr<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>, HfBr<sub>4</sub>를 포함한다.

[0041] 특히 중요한 것은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 HF는 에틸렌으로 이소파라핀의 알킬화에 효과적이지 않다는 것이다. 따라서, 본 발명의 방법은 과거에는 전혀 고려되지 않았다.

[0042] 반응 조건들

[0043] 이온 액체 중의 탄화수소의 낮은 용해도 때문에, 이온 액체 중의 대부분의 반응들과 같이 올레핀-이소파라핀 알킬화는 일반적으로 이상이고(biphasic) 액체 상태의 계면에서 발생한다. 촉매 알킬화 반응은 지방성 알킬화에 대해 통상적인 하나의 반응 단계를 이용하는 배치 시스템(batch system), 세미배치 시스템(semi-batch system) 또는 연속 시스템(continuous system)에서 액체 탄화수소 상에서 일반적으로 수행된다. 이소파라핀 및 올레핀은 개별적으로 또는 혼합되어 도입될 수 있다. 이소파라핀 및 올레핀의 몰비는 1 내지 100, 예컨대, 바람직하게 2 내지 50, 보다 바람직하게 2 내지 20이다. 세미배치 시스템에 있어서 이소파라핀이 먼저 도입되고 이후 올레핀, 또는 이소파라핀과 올레핀의 혼합물이 도입된다. 반응기 내의 촉매 부피는 2 부피% 내지 70 부피%, 바람직하게 5 부피% 내지 50 부피%이다. 반응물과 촉매 사이의 양호한 접촉을 보장하기 위하여 강력한 교반이 바람직하다. 반응 온도는 -40℃ 내지 +150℃, 바람직하게 -20℃ 내지 +100℃ 범위일 수 있다. 압력은 바람직하게 반응물을 액체 상에서 충분히 유지시키기 위해 대기압 내지 8000 kPa의 범위일 수 있다. 반응물이 용기 중에 머무는 시간은 몇 초 내지 몇 시간, 바람직하게 0.5분 내지 60분의 범위이다. 반응에 의해 생성되는 열은 당업자에게 알려져 있는 임의의 방법을 이용하여 제거될 수 있다. 반응기 출구에서, 탄화수소 상은 디캐닝(decanting)에 의해 이온 상으로부터 분리된 다음, 탄화수소는 증류에 의해 분리되고 전환되지 않은 출발 이소파라핀은 반응기로 재순환된다.

[0044] 일반적인 반응 조건은 5 부피% 내지 50 부피%의 반응기 중 촉매 부피, -10℃ 내지 100℃의 온도, 300 kPa 내지 2500 kPa의 압력, 2 내지 8의 이소파라핀 대 올레핀 몰비 및 1분 내지 1시간의 잔류 시간을 포함할 수 있다.

[0045] 이온 액체(클로로알루미늄에이트 이온 액체) 중의 이소-파라핀 및 올레핀의 알킬화를 촉매화하기 위한 알루미늄 클로라이드 및 하이드로젠 클로라이드(염산)으로 구성된 촉매 시스템이 바람직하다. HCl은 반응율을 증강시키기 위한 공촉매로서 사용될 수 있다. 예컨대, 배치 오토클레이브 중에서 에틸렌으로 이소펜탄의 알킬화는 HCl의 존재 하에서 10분 이전에 완료된다. HCl이 존재하지 않는 경우, 상기 반응은 일반적으로 1/2 시간 내지 1 시간 소요된다(50℃ 및 ~965 kPa의 자율 온도 및 ~4의 공급율). 생성물 선택도를 HCl 없는 클로로알루미늄에이트 이온 액체의 그것과 비교하였다.

[0046] 공정 구성

[0047] 본 발명의 일 실시예를 실시하기 위한 통합 정제 알킬화 방법의 개요가 도 1에 도시되어 있다.

[0048] 에틸렌-함유 정제 스트림은 에틸렌 추출 유닛으로 공급되어 에틸렌이 풍부한 C<sub>2+</sub> 분획을 분리한다. 일반적으로 에틸렌 추출 유닛은 멤브레인 및/또는 증류 칼럼 분리 장치로 구성된다. 이소펜탄을 함유하는 이차 정제 스트림은 증류 구역으로 공급된다. 에틸렌 및 이소펜탄이 풍부한 스트림은 알킬화 조건 하에서 반응기 내의 이온 액상 촉매의 존재 하에서 접촉된다. 이후 촉매 및 탄화수소 상들은 촉매 분리기에서 분리되고 촉매는 반응기로 재순환된다. 재순환 촉매의 부분은 슬립 스트림 촉매 재생 유닛으로 보내진다. 탄화수소 상은 증류 구역으로

보내지고 미반응 이소펜탄을 재순환을 위해 회수하고, 알킬레이트 산물은 바닥(bottom)에서 회수된다. 필요하다면, 알킬레이트 산물은 처리되어 임의의 미량 불순물을 제거할 수 있다.

[0049] 에틸렌 추출 유닛으로부터의 리젝트 스트림(reject stream)은 보다 높은 수소 순도를 갖는다. 리젝트 스트림의 추가적인 업그레이드를 원하는 경우 H<sub>2</sub> 회수 유닛을 사용하여 순수한 수소 가스를 회수함으로써 달성될 수 있다. H<sub>2</sub> 회수 유닛은 일반적으로 선택적인 수소-투과성 멤브레인 유닛 및/또는 압력-스윙 흡착(PSA) 유닛으로 구성된다.

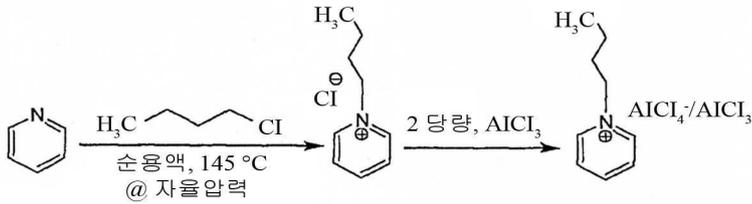
[0050] 본 발명에 따른 방법은 알킬화에 사용되는 올레핀 소스 및 파라핀-함유 공급원료 모두를 선택함으로써 다양한 조성의 가솔린 블렌딩 성분을 제조할 수 있는 것에 대하여 정제장치에 현저한 유연성을 제공한다. 본 발명에 따른 알킬화 반응은 동일 또는 상이한 이온 액상 촉매를 이용하여 하나 이상의 알킬화 구역에서 수행될 수 있다. 예컨대, 상기에서 설명한 C<sub>2+</sub> 분획은 프로필렌, 부틸렌 및/또는 펜텐을 함유할 수 있고 이소펜탄 함유 스트림은 또한 이소부탄도 함유할 수 있다. 이소부탄은 에틸렌으로 알킬화되어 고옥탄의 C<sub>6</sub> 가솔린 블렌딩 성분을 제조할 수 있다. C<sub>4</sub> 올레핀 함유 스트림은 분리되어 이소부탄, 이소펜탄 또는 그들의 혼합물의 알킬화에 이용될 수 있다. 일반적으로 다른 변형 및 조합이 정제장치에 명백할 것이다.

### 실시예

[0052] 다음의 실시예들은 본 발명을 예시하는 것이지, 본원발명의 청구항에 기재된 청구범위 내의 범위로 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다.

[0053] 실시예 1: N-부틸-피리디늄 클로로알루미늄에이트 이온 액체의 제조

[0054] N-부틸-피리디늄 클로로알루미늄에이트는 불활성 분위기 하에서 순(neat) N-부틸-피리디늄 클로라이드(고체)를 순 고체 알루미늄 트리클로라이드와 혼합함으로써 제조되는 실온 이온 액체이다. 부틸피리디늄 클로라이드 및 대응하는 N-부틸-피리디늄 클로로알루미늄에이트의 합성은 하기에서 설명한다. 2 L 테플론 라이닝된 오토클레이브에서, 400 gm(5.05 몰)의 무수 피리딘(Aldrich로부터 구입한 99.9% 순도)을 650 gm(7 몰)의 1-클로로부탄(Aldrich로부터 구입한 99.5% 순도)과 혼합하였다. 상기 순 혼합물을 밀봉하고 자율 압력(autogenic pressure) 하에서 밤새도록 145°C에서 교반되게 하였다. 다음으로, 상기 오토클레이브를 실온으로 냉각시키고, 벤팅하고 생성된 혼합물을 3 리터 둥근 바닥 플라스크에 옮겼다. 상기 라이너를 세정하고 상기 라이너의 측면에 부착된 단단한 굳어진 산물을 용해시키는데 클로로포름을 사용하였다. 모두 옮겨진 후에, 상기 혼합물을 회전 농축기에서(고온수 배스 내에서) 감압 농축하여 과량의 클로라이드, 미반응 피리딘 및 클로로포름 세정액을 제거하였다. 고온 아세톤 중에 용해시키고 냉각 및 디에틸 에테르의 첨가를 통해 순수 산물을 침전함으로써 상기 수득된 황갈색 고체 산물을 추가로 정제하였다. 진공 하에서의 여과 및 건조 및 회전 농축기 상에서의 가열은 회색이 도는 흰색의 광택이 나는 고체인 원하던 산물 750 gm을 얻었다(88% 수율). 원하던 N-부틸-피리디늄 클로라이드에 대한 1H-NMR 및 13C-NMR은 이상적이었고 NMR 분석에 의하면 불순물의 존재는 관찰되지 않았다. 다음의 과정에 따라 건조된 N-부틸피리디늄 클로라이드 및 무수 알루미늄 클로라이드(AlCl<sub>3</sub>)를 서서히 혼합함으로써 N-부틸피리디늄 클로로알루미늄에이트를 제조하였다. N-부틸피리디늄 클로라이드(상기에서 설명한 바와 같이 제조됨)를 80°C에서 48시간 동안 진공 건조하여 잔류 수분을 제거하였다(N-부틸피리디늄 클로라이드는 물을 흡수하려는 성질을 갖고 공기에 노출되면 물을 용이하게 흡수한다). 500 그램(2.91 몰)의 건조된 N-부틸피리디늄 클로라이드를 글러브 박스 내에서 질소 분위기 하에서 2 L 비커에 옮겼다. 다음으로, 777.4 gm(5.83 몰)의 무수 분말 AlCl<sub>3</sub>(Aldrich로부터의 99.99%)를 (교반하면서) 조금씩 첨가하여 고도의 발명 반응의 온도를 제어하였다. 모든 AlCl<sub>3</sub>가 첨가된 후에, 생성된 호박색으로 보이는 액체를 글러브 박스 내에서 밤새도록 약하게 교반하였다. 다음으로 액체를 여과하여 임의의 용해되지 않은 AlCl<sub>3</sub>를 제거하였다. 생성된 산성 N-부틸-피리디늄 클로로알루미늄에이트를 에틸렌으로 이소펜탄의 알킬화를 위한 촉매로서 사용하였다.



[0055]

[0056] 실시예 2: 배치 알킬화 실행 과정

[0057] 이소펜탄 및 에틸렌 배치 알킬화는 일반적으로 약 4의 파라핀/올레핀 몰비로 50 °C에서 실행된다. 글로브 박스 내의 질소 분위기 하에서, 오토클레이브 용기는 이온 액상 촉매 및 무수 이소펜탄으로 충전된다. 이후 오토클레이브는 밀봉되고 후드로 옮겨져 오버헤드 교반기에 부착된다. 다음으로, 에틸렌 가스를 상기 용기에 도입하였다. 일반적으로 용기의 자율 압력(autogenic pressure)은 상기 오토클레이브에 도입되는 에틸렌 가스의 양에 따라 2000 kPa 내지 24000 kPa까지 상승한다. 상기 반응이 교반되기 시작하면(~1200rpm), 상기 압력은 급격하게 ~900 kPa 내지 1100 kPa로 떨어진다. 상기 압력이 0 kPa 내지 70 kPa까지 떨어질 때까지 상기 반응을 계속 교반한다. 다음으로, 상기 교반을 멈추고 가열 맨틀을 급격히 제거한다. 다음으로 냉각 코일을 이용하여 상기 오토클레이브를 실온까지 냉각시킨다. 이후, 가스 샘플을 빼내고 상기 반응기를 벤팅하고 시스템에서 임의의 잔류 가스들을 제거하기 위하여 바깥 공기를 쏘였다. 생성된 용액은 산물을 갖는 이상(biphasic)이고 과량의 이소펜탄 상은 상부에 존재하고 고밀도의 이온 액상 촉매 상은 하부에 존재하였다. 이후 상기 상부 상을 디켄팅하고 분석을 위해 저장한다. 상기 하부 상은 추가적인 사용을 위해 재순환시키거나 물로 중화한다. 상기 과량의 이소펜탄 중의 산물의 화학적 분석은 일반적으로 가스 크로마토그래피 분석에 의해 수행된다.

[0058] 실시예 3: 임의의 추가 압력을 가하지 않고(단지 시스템의 자율 압력) 부틸피리디늄 클로로알루미늄에이트 중의 이소펜탄의 배치 알킬화

[0059] 오버헤드 교반기 및 냉각 코일이 장착된 폐쇄 300 cc 오토클레이브 내에서 50 °C 및 자율 압력에서 20 gm 부틸피리디늄 클로로알루미늄에이트 중의 이소펜탄(103 gm)으로 에틸렌(9.5 gm)을 알킬화하였다. 현저한 압력 저하가 인지되지 않을 때까지 상기 반응을 약 ~1200 rpm에서 교반되도록 하였다. 하기 표 1은 상기 반응 결과를 나타낸다.

[0060] 실시예 4: 공촉매로서 HCl의 존재 하에서 자율 압력에서 부틸피리디늄 클로로알루미늄에이트 중의 이소펜탄의 배치 알킬화

[0061] 상기 반응을 신선한 이온 액체(19.6 gm) 중에서 반복하였지만 이번에는 102.7 gm 이소펜탄 및 9.7 gm 에틸렌과 함께 공촉매(프로모터)로서 HCl(0.35 gm)을 첨가하였다. 상기 반응을 50 °C 및 자율 압력에서 수행하고 1200 rpm 교반하였다. 추가적인 압력 저하가 관찰되지 않는 때에 상기 반응을 중단시켰다. HCl을 사용한 상기 반응은 현저한 발열 반응이었다. 하기 표 1은 상기 반응 결과를 나타낸다.

[0062] <표 1>

[0063] 부틸피리디늄 클로로알루미늄에이트 촉매를 이용한 이소펜탄 및 에틸렌의 배치 알킬화

[0064]

	실시예 3	실시예 4
반응	HCl 미사용	HCl 사용
iC5/C <sub>2</sub> =	4	4
온도 (°C)	50	50
출발 압력, kPa	2050	2080
종료 압력, kPa	76	48
반응 시간 (분)	44	5
수율 %		

C <sub>3-</sub>	0	0
C <sub>4</sub>	3.6	4.1
C <sub>6</sub>	4.1	8.0
C <sub>7</sub>	70.5	63.3
C <sub>8</sub>	8.9	9.1
C <sub>9</sub>	6.2	7.1
C <sub>10</sub>	3.5	4.2
C <sub>11+</sub>	3.4	4.3

[0065] 상기 이소펜탄/에틸렌 알킬화로부터의 결과는 우수하고 상기 산물의 대부분은 C<sub>7</sub>s이 상기 산물 혼합물의 주요 분획을 이루는 원하던 알킬레이트 범위 내에 있다. 중질 산물(heavy products)은 거의 생성되지 않았다.

[0066] 실시예 4는 공촉매로서 HCl을 첨가하면 이온 액상 촉매의 활성을 증강시키고 산물의 선택도를 변화시킴을 보여 준다. HCl이 공촉매로 첨가된 경우, 상기 반응은 매우 단축된 시간에 수행되고 (5분 내에 완성되고) 산물의 선택도에 약간의 변화가 관찰되었다.

[0067] 실시예 5: 다른 클로로알루미늄에이트 이온 액상 촉매를 이용한 이소펜탄 및 에틸렌의 배치 알킬화

[0068] 사차 암모늄 또는 아민 할라이드 염과 다른 클로로알루미늄에이트 이온 액상 촉매는 동일한 알킬화 화학을 수행할 수 있다. 하기 표 2는 이소펜탄의 알킬화 결과를 상이한 클로로알루미늄에이트 이온 액상 촉매 중의 에틸렌과 비교한다. 사용된 사차 암모늄 또는 아민 염은 1-부틸-피리디늄(BPy), 4-메틸-1-부틸-피리디늄(MBPy), 1-부틸-4-메틸-이미다아졸륨(BMIM) 및 트리부틸-메틸-암모늄(TBMA) 클로로알루미늄에이트이다. 상기 반응들은 모두 50 °C 및 자유펙 압력에서 4의 공급 파라핀/올레핀 몰비로, 1 시간 동안 20 gm 이온 액체 중에서 수행되었다.

[0069] <표 2>

[0070] 다양한 클로로알루미늄에이트 촉매를 이용한 이소펜탄 및 에틸렌의 배치 알킬화

클로로알루미늄에이트 촉매를 제조하는데 사용된 염	MBPy	BPy	TBMA	BMIM
출발 압력, kPa	2040	2230	2140	1920
종료 압력, kPa	290	76	540	69
에틸렌 전환 산물 선택도, 중량%	65%	95%	55%	95%
C <sub>3-</sub>	2.6	0	3.0	0
C <sub>4</sub>	3.3	3.6	2.4	3.6
C <sub>6</sub>	3.8	4.3	2.7	4.2
C <sub>7</sub>	65.8	65.6	69.1	68.8
C <sub>8</sub>	9.9	9.8	9.2	9.7
C <sub>9</sub>	7.3	6.5	7.3	6.4
C <sub>10</sub>	5.5	4.7	4.3	4.3
C <sub>11+</sub>	1.6	3.4	1.9	3.0

[0072] 상기 결과는 전환 및 산물 선택도는 상기 촉매 선택에 의해 영향을 받음을 나타낸다. 트리부틸-메틸-암모늄으로 제조된 클로로알루미늄에이트 촉매는 다른 3개의 촉매들에 비해 활성이 덜하다. 하이드로카빌 치환된 피리디늄 클로라이드 또는 하이드로카빌 치환된 이미다졸륨 클로라이드로 제조된 클로로알루미늄에이트 촉매는 고 활성 및 양호한 선택도를 나타낸다.

[0073] 실시예 6: 에틸렌으로 이소펜탄의 연속 알킬화

[0074] 이소펜탄으로 에틸렌 알킬화의 평가를 100 cc 연속적으로 교반되는 탱크 반응기에서 수행하였다. 1600 rpm에서 격하게 교반하면서 4:1의 몰비의 이소펜탄 및 에틸렌 혼합물을 상기 반응기에 공급하였다. 상기 반응기에서 15 부피%를 차지하도록 목표로 하여 이차 유입구 포트를 통해 이온 액상 촉매를 상기 반응기에 공급하였다. 소량의 무수 HCl 가스를 상기 공정에 첨가하였다(촉매 대 HCl의 10:1 몰비). 공급원료 및 촉매의 혼합된 부피에 대한 평균 잔류 시간은 약 40분이었다. 유출구 압력은 배압 조절기(backpressure regulator)를 이용하여 2300 kPa에서 유지되었다. 반응기 온도를 50°C에서 유지하였다. 3-상 분리기에서 반응기 유출물을 C<sub>4</sub>- 가스, 알킬레이트 탄화수소 상, 및 이온 액상 촉매로 분리하였다. 작동 조건 및 수율 정보를 표 3에 요약한다.

[0075] <표 3>

[0076] 이소펜탄 및 에틸렌의 연속 알킬화

온도, °C	50
총 압력, kPa	2300
촉매 부피 분획	0.15
외부 I/O 비율, 몰	4.0
올레핀 거리(space) 속도/촉매 부피(LHSV)	1.1
촉매 대 HCl 비, 몰	10
반응물의 잔류 시간, 분	40
에틸렌의 전환, 중량%	95
전환된 산물의 선택도, 중량%	
C <sub>4</sub> -	4.3
n C <sub>5</sub> + neo C <sub>5</sub>	2.1
C <sub>6</sub>	4.2
C <sub>7</sub>	78.6
C <sub>8</sub>	1.4
C <sub>9</sub>	7.0
C <sub>10</sub> +	2.4
총	100.0
C <sub>7</sub> 산물 이성질체 분포, %	
트리메틸부탄/총 C <sub>7</sub>	0.2
2,3-디메틸펜탄/총 C <sub>7</sub>	49.0
2,4-디메틸펜탄/총 C <sub>7</sub>	48.6
다른 디메틸펜탄/총 C <sub>7</sub>	0.1
메틸헥산/총 C <sub>7</sub>	2.1
n-헵탄/총 C <sub>7</sub>	0.0
총	100.0

[0078] 상기 알킬화 공정은 고도로 선택적이며 78.6%의 전환된 산물이 C<sub>7</sub> 이소파라핀이다. 알킬레이트 가솔린의 상세한 조성 분석은 C<sub>7</sub> 분획이 거의 전적으로 2,3- 및 2,4-디메틸펜탄으로부터 유도됨을 나타낸다. 2,3-디메틸펜탄 및 트리-메틸부탄은 고옥탄 가솔린에 대해 바람직한 이성질체이다(각각 91 및 112 RON).

[0079] 탄화수소 산물을 증류하여 n-펜탄 및 보다 높은 온도에서 비등하는 알킬레이트 가솔린(30℃+) 분획을 분리하고 알킬레이트 가솔린의 특성을 측정 또는 평가하였다. 리서치 옥탄가는 GC 조성 및 부피측정 선형 블렌딩을 가정하는 순수 화합물의 리서치 옥탄가에 기초하여 계산되었다. 블렌딩 옥탄가는 7.5% 및 15% 블렌딩 수준에서 측정되었고, 이후 100%로 외삽하였다. RVP 및 평균 밀도는 선형 몰 블렌딩을 가정하는 GC 데이터를 이용하여 평가되었다. ASTM D2887 시뮬레이션된 증류를 이용하여 T10, T50 및 T90을 측정하였다.

[0080] <표 4>

[0081] 이소펜탄 및 에틸렌 알킬화로로부터의 알킬레이트 가솔린의 산물 특성

[0082] 평균 밀도, g/cc	0.69
평균 분자량, g/몰	104
평균 RVP	2.5
평균 RON	87
블렌딩 RON	91
블렌딩 MON	84
시뮬레이션 된 증류, D2887, °C	
T-10 중량%	76
T-50 중량%	88
T-90 중량%	119

[0083] 상기 산물 특성 데이터는 본 발명의 방법을 이용함으로써, 고 RVP 이소펜탄(20 RVP)이 2.5의 저 RVP를 갖는 알킬레이트 가솔린으로 전환됨을 나타낸다. 고옥탄(91 블렌딩 RON) 및 우수한 비등점 분산은 본 발명의 방법에 따라 제조된 가솔린 블렌딩 성분의 다른 바람직한 특성이다. 고옥탄을 얻기 위하여, 총 C<sub>7</sub> 수율에 비해 40% 이상의 2,3-디메틸펜탄 선택도를 유지하는 것이 바람직하다.

[0084] 실시예 7: 프로필렌으로 이소펜탄의 연속 알킬화

[0085] 상이한 공정 조건들이 사용되었다는 점을 제외하고는 실시예 6에 기재된 것과 유사한 과정을 통해 이소펜탄으로 프로필렌 알킬화를 수행하였다. 8:1 몰비의 이소펜탄 및 프로필렌 혼합물을 10℃ 반응기 온도 및 7 부피%의 촉매에서 상기 반응기에 공급하였다. 작동 조건 및 수율 정보의 요약은 표 5에 나타내었다.

[0086] <표 5>

[0087] 이소펜탄 및 프로필렌의 연속 알킬화

[0088] 온도, °C	10
총 압력, kPa	290
촉매 부피 분획	0.07
외부 I/O 비율, 몰	8.0
올레핀 거리(space) 속도/촉매 부피(LHSV)	4.4

반응물의 잔류 시간, 분	24
에틸렌의 전환, 중량%	100
전환된 산물의 선택도, 중량%	
C <sub>4</sub> -	3.6
C <sub>6</sub>	2.3
C <sub>7</sub>	1.4
C <sub>8</sub>	74.2
C <sub>9</sub>	2.9
C <sub>10+</sub>	15.6
총	100.0
C <sub>8</sub> 산물 이성질체 분포, 중량%	
트리메틸펜탄/총 C <sub>8</sub>	36.5
디메틸헥산/총 C <sub>8</sub>	54.8
메틸헵탄/총 C <sub>8</sub>	8.7
n-옥탄/총 C <sub>8</sub>	0.0
합계	100.0

[0089] 탄화수소 산물을 정제하여 n-헵탄 및 보다 높은 온도에서 비등하는 알킬레이트 가솔린(30℃+) 분획을 생성하였고 고 알킬레이트 가솔린의 특성을 측정 또는 평가하여, 표 6에 나타내었다.

[0090] <표 6>

[0091] 이소펜탄 및 프로틸렌 알킬화로부터의 알킬레이트 가솔린의 산물 특성

[0092] 평균 밀도, g/cc	0.71
평균 분자량, g/몰	119
평균 RVP	1.0
평균 RON	82
블렌딩 RON	79
블렌딩 MON	78
시플레이션 된 증류, D2887, ℃	
T-10 중량%	107
T-50 중량%	111
T-90 중량%	169

[0093] 상기 산물 특성 데이터는 본 발명의 방법을 이용함으로써, 고 RVP 이소펜탄(20 RVP)을 1.0의 저 RVP를 갖는 알킬레이트 가솔린으로 전환됨을 나타낸다. 고옥탄(82 RON) 및 우수한 비등점 분산은 본 발명의 방법에 따라 제조된 가솔린 블렌딩 성분의 다른 바람직한 특성이다.

[0094] 실시예 8: 2-부텐으로 이소부탄의 알킬화

[0095] 이소부탄으로 C<sub>4</sub> 올레핀 알킬화의 평가를 100 cc 연속적으로 교반되는 탱크 반응기에서 수행하였다. 1600 rpm에서 격하게 교반하면서 8:1의 몰비의 이소부탄 및 2-부텐 혼합물을 상기 반응기에 공급하였다. 상기 반응기에서 10-15 부피%를 차지하도록 목표로 하여 이차 유입구 포트를 통해 이온 액상 촉매를 상기 반응기에 공급하였다. 소량의 무수 HCl 가스를 상기 공정에 첨가하였다. 평균 잔류 시간(공급원료 및 촉매의 혼합된 부피)은 약 8분이었다. 유출구 압력은 배압 조절기(backpressure regulator)를 이용하여 100 psig에서 유지되었다. 반응기 온도를 외부 냉각을 사용하여 0°C에서 유지하였다. 3-상 분리기에서 반응기 유출물을 C<sub>4</sub> 가스, 알킬레이트 하이드로카본 상, 및 이온 액상 촉매로 분리하였다. 알킬레이트 가솔린의 상세한 조성을 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. GC 조성 및 부피측정 선형 블렌딩을 가정하는 순수 화합물의 리서치 옥탄가에 기초하여 리서치 옥탄가를 계산하였다. 작동 조건 및 효율을 표 7에 요약한다.

[0096] <표 7>

[0097] C<sub>4</sub> 올레핀으로 파라핀 알킬화

[0098] 공급 올레핀 소스	시스-2-부텐	트랜스-2-부텐
공급 파라핀 소스	이소부탄	이소부탄
촉매	BupyAl <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	CuCl/BupyAl <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>
AlCl <sub>3</sub> 촉매 : HCl 몰 비	60	40
산 부피 분획	0.1	0.15
반응기 교반 RPM	1600	1600
온도	0	0
올레핀 거리 속도, LHSV	6.6	4.3
외부 I/O 비율, 몰	8.0	8.0
반응물 잔류 시간, 분	8.0	8.1
올레핀 전환, 중량%	100	100
C <sub>5+</sub> 가솔린 조성		
C <sub>5</sub>	1.1	1.5
C <sub>6</sub>	2.4	1.8
C <sub>7</sub>	2.7	2.3
C <sub>8</sub>	82.9	79.8
C <sub>9+</sub>	10.9	14.6
합계	100.0	100.0
% 트리-Me-펜탄/총 C <sub>8</sub>	95.3	95.3
% 디-Me-헥산/총 C <sub>8</sub>	4.5	4.5
% Me-헵탄/총 C <sub>8</sub>	0.2	0.2
% n-옥탄/총 C <sub>8</sub>	0.0	0.0
리서치 옥탄	98.6	98.4

[0099] 표 7의 결과에 따르면 고옥탄 알킬레이트가 n-부틸피리디늄 클로로알루미늄에이트 이온 액상 촉매로 얻어질 수 있음을 알 수 있다. 2-부텐으로, 95% 이상의 C<sub>8</sub> 분획은 약 100의 RON을 갖는 트리메틸펜탄으로 이루어진다.

[0100] 실시예 9: 연료 가스 감소 및 H<sub>2</sub> 회수 옵션

[0101] 본 발명의 방법은 FCC 오프가스 중의 에틸렌을 전환함으로써 정제장치 중의 과량의 연료 가스 생성을 감소시킬 수 있다. 본 발명의 본 측면은 표 8에 요약되어 있는 바와 같이 정제장치로부터의 일반적인 FCC 오프가스 데이터를 이용하여 본 실시예에서 나타낸다.

[0102] <표 8>

[0103] 에틸렌 알킬화를 이용한 연료 가스 감소 및 H<sub>2</sub> 회수 옵션

[0104]

	원래 일반적인 FCC 오프가스	C <sub>2+</sub> 추출 후	C <sub>2+</sub> 추출 및 H <sub>2</sub> 회수 후
오프가스 부피, MMSCFD*	26	21	12
연료 가스 중 감소, %	0 (베이스 케이스)	19	55
회수된 H <sub>2</sub> , MMSCFD	0	0	9.2
오프가스 조성, 부피%			
H <sub>2</sub> S	10 ppm	0	0
N <sub>2</sub>	6.0	7.4	13.2
O <sub>2</sub>	0.1	0	0
CO <sub>2</sub>	0.4	0	0
CO	0.3	0	0
H <sub>2</sub>	35.8	44.0	0
메탄	27.5	33.8	60.4
에탄	10.6	13	23.2
에틸렌	15	0	0
프로판	1.2	1.5	2.7
프로필렌	2.5	0	0
n-부탄	0.1	0.1	0.2
이소부탄	0.1	0	0
부텐	0.1	0	0
C <sub>5+</sub>	0.3	0.2	0.4
합계	100	100.0	100.0

[0105] 상기 정제장치는 매일 FCC 유닛으로부터 2600만 표준 입방 피트(MMSCFD)의 연료 가스를 생성하고 상기 스트림은 15 부피% 에틸렌을 함유한다. 본 발명에 따른 방법을 이용하면 이소펜탄 또는 이소부탄으로 상기 스트림을 알킬화함으로써 에틸렌 스트림을 고옥탄 가솔린 블렌딩 성분으로 전환할 수 있다. 에틸렌 추출 유닛으로부터의 연료 가스의 양은 21 MMSCFM으로 감소되고, 따라서 연료 가스 처리 장치의 부담을 저감시킨다. 이 경우에 있어서, 약 19%의 연료 가스 감소가 가능하다.

[0106] 표 8에 나타낸 바와 같이, 에틸렌 또는 상기 C<sub>2+</sub> 추출은 FCC 오프가스 중의 수소 순도를 36%에서 44%로 개선시킬 것이다. 상기 리젝트 스트림의 추가적인 업그레이딩은 압력-스윙 흡착(PSA) 유닛 또는 멤브레인 유닛과 같은 수소 회수 유닛을 사용하여 순수한 수소 가스를 회수함으로써 달성될 수 있다. 에틸렌 및 수소 회수의 혼합 추출에 의해, 연료 가스의 양은 현저하게 감소한다. 이 경우에 있어서, 연료 가스의 55%까지의 감소가 베이스 케이스에 비해 실현될 수 있다. 또한, 9 MMSCFD의 수소 가스가 회수될 수 있다. 연료 가스 생성 및 정제장치에서 수소 저장과 관련된 매우 엄격한 환경 법규들을 고려하면, 본 발명을 이용함으로써 가능하게 되는 연료 가스 감소 및 수소 생성의 장점은 현저하고 매우 바람직하다.

[0107] 상기 상세한 설명을 비취 가능하고 상기 상세하게 설명한 실시예들을 지지하는 본 발명의 수많은 변형예들이 존

제한한다. 따라서 하기 청구의 범위 내에서, 본 발명은 상기에서 설명되거나 예시된 것과 다르게 실행될 수 있음을 이해할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0051] 도 1은 본 발명에 따른 통합 정제 방법을 도시하는 다이어그램이다.

**도면**

**도면1**

