



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월29일
(11) 등록번호 10-2343528
(24) 등록일자 2021년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 29/08 (2006.01)
B01J 29/18 (2006.01) B01J 29/70 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) C07C 15/073 (2006.01)
C07C 15/085 (2006.01) C07C 2/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 37/0009 (2013.01)
B01J 29/084 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7028564

(22) 출원일자(국제) 2018년03월19일
심사청구일자 2019년10월10일

(85) 번역문제출일자 2019년09월27일

(65) 공개번호 10-2019-0127774

(43) 공개일자 2019년11월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2018/023077

(87) 국제공개번호 WO 2018/183009
국제공개일자 2018년10월04일

(30) 우선권주장
62/478,237 2017년03월29일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
KR100724041 B1
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 26 항

(73) 특허권자
엑손모빌 케미칼 패턴즈 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브
5200

(72) 발명자
이드 매튜 에스
미국 18902 펜실베이니아주 도일스타운 우즈 엔드
드라이브 1

러블리스 브렛 티
미국 77044 텍사스주 휴스턴 엔. 레이크 브랜치
레인 14005
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김진희, 김태홍

심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 **촉매 조성물 및 방향족 알킬화 공정에서의 이의 용도**

(57) 요약

제올라이트 및 메조포러스 지지체 또는 바인더를 포함하는 촉매 조성물이 개시된다. 메조포러스 지지체 또는 바인더는 누적 공극 크기 분포의 50%에서의 입자 직경(d_{50})이 20 μm 이상인 메조포러스 금속 산화물을 포함한다. 또한, 이들 촉매 조성물 중 하나 이상을 포함하는 알킬화 촉매를 사용하여 모노알킬화 방향족 화합물의 수율이 개선되는 모노알킬화 방향족 화합물(예를 들어, 에틸벤젠 또는 쿠멘)의 제조 방법이 개시된다.

- (52) CPC특허분류
B01J 29/18 (2013.01)
B01J 29/7007 (2013.01)
B01J 29/7038 (2013.01)
B01J 35/1014 (2013.01)
C07C 15/073 (2013.01)
C07C 15/085 (2013.01)
C07C 2/66 (2013.01)
C07C 2529/08 (2013.01)
C07C 2529/70 (2013.01)
- (72) 발명자
레빈 도론
 미국 08904 뉴저지주 하이랜드 파크 노쓰 4번 애비뉴 350
로너간 윌리엄 더블유
 미국 77346 텍사스주 험블 마운트 리가 드라이브 17410
빈센트 매튜 제이
 미국 77339 텍사스주 킹우드 버터컵 레인 1720
타이 웨이-펑
 미국 19067 펜실베니아주 야들리 헤리티지 오크 드라이브 502
바라이 페더리코
 미국 77006 텍사스주 휴스턴 던라비 3833 아파트먼트 323
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2006517228 A
 KR1020160027199 A
 KR1020090111819 A*
 KR1020090019805
 KR1020120136357 A
 JP2016502487 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (30) 우선권주장
 62/478,340 2017년03월29일 미국(US)
 17174273.7 2017년06월02일
 유럽특허청(EPO)(EP)
-

명세서

청구범위

청구항 1

제올라이트 및 메조포러스 바인더를 포함하는 촉매 조성물로서, 상기 메조포러스 바인더는, 샘플 중의 입자 크기 분포의 중앙값에서의 입자 직경이 20 μm 이상이고 여기서 입자 직경의 값은 누적 분포의 50%에서의 값이며 공극 부피가 1 cc/g 미만인 메조포러스 비정질 실리카-알루미나이고, 상기 메조포러스 실리카-알루미나는 75 중량% 이상의 알루미나 함량을 가지며, 상기 촉매 조성물은 ASTM D4284에 의해 측정될 때 300 m^2/g 이하의 표면적을 갖는 것이고,

상기 촉매 조성물은 알킬화 가능한 방향족 화합물을 알킬화하기 위한 것인 촉매 조성물.

청구항 2

제1항 있어서, 상기 제올라이트는 BEA*, FAU, MOR, 및 MWV 중 하나 이상을 포함하는 골격 구조를 갖는 것인 촉매 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 BEA*를 포함하는 골격 구조는 제올라이트 베타이고, 상기 FAU를 포함하는 골격 구조는 포자사이트, 제올라이트 Y, USY, Deal-Y, UHP-Y, 및 REY 중 하나 이상을 포함하고, 상기 MOR을 포함하는 골격 구조는 모데나이트, TEA-모데나이트, EMM-34, 및 UZM-14 중 하나 이상을 포함하고, 상기 MWV를 포함하는 골격 구조는 MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ERB-1, EMM-10, EMM-10-P, EMM-12, EMM-13, UZM-8, UZM-8HS, UZM-37, MIT-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 MCM-22 패밀리 물질인 촉매 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 1 μm 미만의 정규화된 임계 공극 직경을 갖는 것인 촉매 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메조포러스 비정질 실리카-알루미나는 75 중량% 내지 95 중량%의 알루미나 함량을 갖는 것인 촉매 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제올라이트 대 상기 메조포러스 비정질 실리카-알루미나의 비가 중량 기준으로 1:99 내지 100:0의 범위인 촉매 조성물.

청구항 8

모노알킬화 방향족 화합물의 제조 방법으로서,

(a) 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 스트림의 일부를 알킬화 조건 하에서 알킬화 촉매의 존재 하에 알킬화제를 포함하는 스트림과 접촉시켜 상기 모노알킬화 방향족 화합물 및 폴리알킬화 방향족 화합물을 포함하는 알킬화 유출물을 생성하는 단계로서, 상기 알킬화 촉매는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 제1 촉매 조성물을 포함하는 것인 단계

를 포함하는 모노알킬화 방향족 화합물의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 알킬화 촉매는 제2 촉매 조성물을 추가로 포함하고, 상기 제2 촉매 조성물은 다른 제올라이트 및 다른 메조포러스 바인더를 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 제2 촉매 조성물의 상기 다른 메조포러스 바인더는 상기 제1 촉매 조성물의 상기 메조포러스 바인더와 상이한 것인 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 제1 촉매 조성물의 상기 제올라이트는 상기 제2 촉매 조성물의 상기 제올라이트와 동일하거나 상이하고, 상기 제올라이트 중 어느 것이 BEA*, FAU, MOR, 및 MWW 중 하나 이상을 포함하는 골격 구조를 갖는 것인 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 알킬화 촉매는 촉매 시스템을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 촉매 시스템은 상기 제1 촉매 조성물 및 상기 제1 촉매 조성물의 하류에 위치하고 이와 유체 연통하는 상이한 제2 촉매 조성물을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 제1 및 상기 제2 촉매 조성물은 2 이상의 상이한 촉매층에 배치되고, 각 촉매층은 서로 유체 연통하는 것인 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 제1 촉매 조성물은 하기의 특성을 갖는 것인 방법:

- (a) 상기 모노알킬화 방향족 화합물에 대한 선택성이 상기 제2 촉매 조성물의 상기 선택성보다 큰 특성, 및/또는
- (b) 촉매 활성이 상기 제2 촉매 조성물의 상기 촉매 활성보다 작은 특성.

청구항 16

제8항에 있어서,

(b) 상기 알킬화 유출물 스트림을 분리하여 상기 모노알킬화 방향족 화합물을 포함하는 스트림 및 상기 폴리알킬화 방향족 화합물을 포함하는 스트림을 회수하는 단계; 및

(c) 상기 폴리알킬화 방향족 화합물을 포함하는 상기 스트림을 트랜스알킬화 조건 하에서 트랜스알킬화 촉매의 존재 하에 상기 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 상기 스트림의 다른 부분과 접촉시켜, 추가의 모노알킬화 방향족 화합물을 포함하는 트랜스알킬화 유출물을 생성하는 단계

를 추가로 포함하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 트랜스알킬화 촉매는 2 미만의 구속 지수를 갖는 큰 공극의 분자체, 또는 MCM-22 패밀리 물질인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 큰 공극의 분자체는 제올라이트 베타, 포자사이트, 제올라이트 Y, 초안정성 Y(USY), 탈알루미늄화 Y(Deal Y), 희토류 Y(REY), 초소수성 Y(UHP-Y), 모데나이트, TEA-모데나이트, EMM-34, ZSM-2, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-12, ZSM-14, ZSM-18, ZSM-20, ZSM-50, MCM-68, ECR-4, ECR-17, ECR-32, ECR-35 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 MCM-22 패밀리 물질은 MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ERB-1, EMM-10, EMM-10-P, EMM-12, EMM-13, UZM-8, UZM-8HS, UZM-37, MIT-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 20

제8항에 있어서, 상기 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 상기 스트림은 하기 원소: 질소, 할로겐, 산소, 황, 비소, 셀레늄, 텔루륨, 인 및 1족 내지 12족 금속 중 적어도 하나를 갖는 화합물에서 선택된 불순물을 추가로 포함하는 불순한 스트림인 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

- (d) 상기 불순한 스트림을 가드층(guard bed) 물질이 내부에 배치된 가드층 구역에 공급하는 단계; 및
- (e) 상기 불순물의 적어도 일부를 제거하는 처리 조건 하에서 상기 불순한 스트림을 상기 가드층 물질과 접촉시켜, 감소된 양의 불순물을 갖는 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 처리된 스트림을 생성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

- (f) 상기 가드층 물질이 내부에 배치된 상기 가드층 구역에 알킬화제를 상기 불순한 스트림과 함께 공급하는 단계; 및
- (g) 상기 불순물의 적어도 일부를 제거하고 상기 알킬화 가능한 방향족 화합물의 적어도 일부를 알킬화하는 처리 조건 하에서 상기 불순한 스트림 및 상기 알킬화제를 상기 가드층 물질과 접촉시켜, 감소된 양의 불순물을 갖고 알킬화 가능한 방향족 화합물 및 추가의 모노알킬화 방향족 화합물을 포함하는 처리된 스트림을 생성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 가드층 물질은 점토, 수지, 활성 알루미나, 분자체 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 분자체는 Linde X, Linde A, 제올라이트 베타, 포자사이트, 제올라이트 Y, 초안정성 Y(USY), 탈알루미늄화 Y(Deal Y), 희토류 Y(REY), 초소수성 Y(UHP-Y), 모데나이트, TEA-모데나이트, UZM-14, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-12, ZSM-14, ZSM-18, ZSM-20 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 25

제8항에 있어서, 상기 알킬화 가능한 방향족 화합물은 벤젠인 방법.

청구항 26

제8항에 있어서, 상기 알킬화제는 에틸렌이고, 상기 모노알킬화 방향족 화합물은 에틸벤젠이고, 상기 폴리알킬화 방향족 화합물은 폴리에틸벤젠인 방법.

청구항 27

제8항에 있어서, 상기 알킬화제는 프로필렌이고, 상기 모노알킬화 방향족 화합물은 쿠멘이고, 상기 폴리알킬화 방향족 화합물은 폴리이소프로필벤젠인 방법.

- 청구항 28
- 삭제
- 청구항 29
- 삭제
- 청구항 30
- 삭제
- 청구항 31
- 삭제
- 청구항 32
- 삭제
- 청구항 33
- 삭제
- 청구항 34
- 삭제
- 청구항 35
- 삭제
- 청구항 36
- 삭제
- 청구항 37
- 삭제
- 청구항 38
- 삭제
- 청구항 39
- 삭제
- 청구항 40
- 삭제
- 청구항 41
- 삭제
- 청구항 42
- 삭제
- 청구항 43
- 삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 변호사 수입 번호 2017EM088을 갖는, "촉매 조성물 및 방향족 알킬화 공정에서의 이의 용도"라는 표제하에 2017년 3월 29일에 출원된 미국 가출원 제62/478,237호 및 2017년 6월 2일에 출원된 EP 출원 제17174273.7호, 및 변호사 수입 번호 2017EM089를 갖는, "탄화수소 스트림으로부터 불순물의 제거 방법 및 방향족 알킬화 공정에서의 이의 용도"라는 표제하에 2017년 3월 29일에 출원된 미국 가출원 제62/478,340호에 대한 이익 및 우선권을 주장하며, 이들의 개시 내용은 그 전문이 인용에 의해 본원에 포함된다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 촉매 조성물 및 원하는 모노알킬화 방향족 화합물의 개선된 수율을 달성하기 위해 방향족 알킬화 공정에 배치되는 알킬화 촉매에서의 이의 용도에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 알킬화 촉매에 관한 것이며, 이의 용도는 에틸벤젠 및 쿠멘과 같은 모노알킬화 방향족 화합물의 개선된 수율을 달성하기 위해 에틸렌 또는 프로필렌으로 벤젠을 알킬화하는 것이다.

배경 기술

[0005] 에틸벤젠은 귀중한 범용 화학 물질이며 스티렌 모노머의 생산에 사용된다. 쿠멘(이소프로필벤젠)이 또한 귀중한 범용 화학 물질이며 페놀 및 아세톤의 생산에 사용된다.

[0006] 현재, 에틸벤젠은 종종 알킬화 촉매의 존재 하에 벤젠 및 에틸렌으로부터 액상의 방향족 알킬화 공정에 의해 생성된다. 액상 공정은 기상 공정보다 낮은 온도에서 가동된다. 액상 알킬화의 하나의 장점은 원치 않은 부산물,

폴리알킬화 방향족 화합물(들)의 수율이 낮다는 것이다. 제올라이트계 알킬화 촉매를 사용하는 방향족 탄화수소 화합물의 알킬화가 당업계에 공지되어 있고 이해되어 있다. 미국 특허 제5,334,795호는 에틸벤젠을 생성하기 위해 MCM-22의 존재 하에 에틸렌에 의한 벤젠의 액상 알킬화를 기술하고 있고; 미국 특허 제4,891,458호는 제올라이트 베타를 사용한 액상 알킬화 및 트랜스알킬화 공정을 개시하고 있다.

- [0007] 쿠멘은 종종 제올라이트계 알킬화 촉매의 존재 하에 벤젠 및 프로필렌으로부터 액상의 방향족 알킬화 공정에 의해 생성된다. 미국 특허 제4,992,606호는 액상에서 MCM-22를 사용하여 쿠멘을 제조하는 공정을 개시하고 있다.
- [0008] 전형적으로, 이들 제올라이트계 알킬화 촉매는 제올라이트 성분 및 메조포러스 지지체 또는 메조포러스 바인더, 예컨대 메조포러스 알루미늄 바인더로 구성된 촉매 조성을 포함한다.
- [0009] 액상의 방향족 알킬화 공정의 진보에도 불구하고, 에틸벤젠 또는 쿠멘과 같은 원하는 모노알킬화 방향족 화합물의 수율이 높고, 디에틸벤젠 또는 디소프로필 벤젠과 같은 원치 않는 부산물인 폴리알킬화 방향족 화합물의 제조가 낮은 개선된 방향족 알킬화 공정이 필요하다.

발명의 내용

- [0010] 본 발명의 촉매 조성물 중 어느 하나를 포함하는 알킬화 촉매는 방향족 알킬화 공정에 배치될 때 원하는 모노알킬화 방향족 화합물의 높은 수율(및 개선된 단일-선택성)에 대한 요구를 충족시키는 것으로 밝혀졌다. 이들 촉매 조성물은 적합한 제올라이트 및 메조포러스 금속 산화물을 포함하는 메조포러스 지지체로 구성된다. 메조포러스 금속 산화물의 입자 직경(예를 들어, 누적 공극 크기 분포의 50%에서의 입자 직경, d_{50})을 증가시킴으로써 개선된 단일-선택성이 달성된다. 이에 의해 증가된 입자 직경은 촉매 조성물의 총 표면적을 감소시키고, 이어서 알킬화 촉매의 확산 한계를 감소시킨다.
- [0011] 제1 양태에서, 본 발명은 제올라이트 및 메조포러스 지지체 또는 메조포러스 바인더를 포함하는 촉매 조성물이다. 메조포러스 지지체 또는 메조포러스 바인더는 누적 공극 크기 분포의 50%에서의 입자 직경(d_{50})이 20 μm 이상인 메조포러스 금속 산화물을 포함한다.
- [0012] 유리하게는, 제올라이트는 BEA*, FAU, MOR, MWW 및 이들의 2 이상의 혼합물을 포함하는 골격 구조를 갖는다. BEA*를 포함하는 골격 구조는 제올라이트 베타이다. FAU를 포함하는 골격 구조는 포자사이트, 제올라이트 Y, USY, Deal-Y, UHP-Y 및 REY이고, MOR을 포함하는 골격 구조는 모데나이트, TEA-모데나이트, EMM-34 및 UZM-14이다. MWW를 포함하는 골격 구조는 본원에 정의된 바와 같은 MCM-22 패밀리 물질이다.
- [0013] 유리하게는, 메조포러스 금속 산화물은 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 베마이트(boehmite), 슈도베마이트 알루미늄, 비정질 실리카-알루미늄 또는 이들의 2 이상의 조합 중 어느 하나를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 하나 이상의 실시양태에서 상기 메조포러스 금속 산화물의 알루미늄 함량은 75 이상, 또는 75 내지 95의 범위이다. 바람직하게는, 메조포러스 금속 산화물은 1 cc/g 미만의 공극 부피를 갖는다.
- [0014] 유리하게는, 촉매 조성물은 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 갖는다. 하나 이상의 실시양태에서, 제올라이트는 50 이하의 Si/Al₂ 몰비를 갖는다. 다른 실시양태에서, 촉매 조성물 중의 제올라이트 대 메조포러스 금속 산화물의 비는 중량 기준으로 1:99 내지 100:90의 범위이고, 전형적으로 80:20 또는 65:35이다.
- [0015] 제2 양태에서, 본 발명은 모노알킬화 방향족 화합물의 제조 공정이다. 본 공정의 단계 (a)에서, 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 스트림의 일부를 알킬화 조건 하에서 알킬화 촉매의 존재 하에 알킬화체를 포함하는 스트림과 접촉시켜 알킬화 유출물을 생성한다. 알킬화 유출물은 모노알킬화 방향족 화합물 및 상기 폴리알킬화 방향족 화합물을 포함한다. 본 공정에 배치되는 알킬화 촉매는 본 발명의 촉매 조성물 중 어느 하나를 포함한다.
- [0016] 유리하게는, 본 발명의 촉매 조성물은 올레핀 반응물의 완전한 전환을 유지하면서 고정층 모노알킬화 방향족 화합물 공정의 전체 선택성을 개선하고 임의로 방향족 화합물을 알킬화하는 방법으로서 촉매 시스템에 배치될 수 있다. 촉매 시스템에서, 본 발명의 촉매 조성물 중 어느 하나는 하나 이상의 상이한 촉매 조성물과 함께 촉매층에 배치된다. 대안적으로, 2개의 촉매 조성물이, 서로 유체 연통하는 2 이상의 촉매층에 배치될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 배치되는 제1 촉매 조성물은 방향족 알킬화 공정에서 원하는 모노알킬화 방향족 화합물의 생성에 대해 보다 선택적(그리고 원치 않는 폴리알킬화 방향족 화합물 부산물의 보다 적은 생성)이지만, 보다 낮은 촉매 활성을 갖는다. 제2 촉매 조성물은 방향족 알킬화 공정에서 보다 높은 촉매 활성을 갖지만, 원하는 모노알킬화 방향족 화합물의 생성에 대해 보다 낮은 선택성을 나타낸다(그리고 원치 않는 폴리알킬화 방향족 화

합물 부산물을 보다 많이 생성함).

- [0017] 유리하게는, 본 공정의 추가 단계 (b)에서, 알킬화 유출물을 분리하여 모노알킬화 방향족 화합물을 포함하는 스트림 및 폴리알킬화 방향족 화합물을 포함하는 스트림을 회수할 수 있다.
- [0018] 유리하게는, 본 공정의 추가 단계 (c)에서, 폴리알킬화 방향족 화합물을 포함하는 스트림은 트랜스알킬화 조건 하에서 트랜스알킬화 촉매의 존재 하에 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 스트림의 다른 부분과 접촉하여 추가의 모노알킬화 방향족 화합물을 포함하는 트랜스알킬화 유출물을 생성한다. 트랜스알킬화 촉매는 큰 공극의 분자체, 바람직하게는 구속 지수가 2 미만인 큰 공극의 제올라이트이거나, 또는 본원에 정의된 바와 같은 MCM-22 패밀리 물질일 수 있다.
- [0019] 하나 이상의 실시양태에서, 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 스트림은 본원에 정의된 바와 같이 불순물을 추가로 포함하는 불순한 스트림이다. 유리하게는, 본 공정은 흡착을 통해 이러한 불순물을 제거하기 위한 가드층(guard bed) 구역을 추가로 포함한다. 본 공정은 추가 단계를 더 포함한다. 단계 (d)에서, 불순한 스트림은 가드층 물질이 내부에 배치된 가드층 구역으로 공급된다. 이후, 단계 (e)에서, 상기 불순물의 적어도 일부를 제거하는 처리 조건 하에서 불순한 스트림이 가드층 물질과 접촉하여 불순물의 양이 감소된 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 처리된 스트림을 생성한다.
- [0020] 유리하게는, 본 공정은 흡착을 통해 이러한 불순물을 제거하지만 동시에 알킬화제의 존재 하에 추가의 모노알킬화 방향족 화합물을 생성하는 가드층 구역을 추가로 포함한다. 본 공정은 추가 단계를 더 포함한다. 단계 (f)에서, 상기 가드층 물질이 내부에 배치된 상기 가드층 구역에 불순한 스트림과 함께 알킬화제가 공급된다. 이후, 단계 (g)에서, 불순한 스트림을 상기 불순물의 적어도 일부를 제거하는 처리 조건 하에서 가드층 물질의 존재 하에 알킬화제와 접촉시킨다. 동시에, 알킬화 가능한 방향족 화합물의 적어도 일부가 알킬화제에 의해 알킬화된다. 감소된 양의 불순물을 갖고 알킬화 가능한 방향족 화합물 및 추가의 모노알킬화 방향족 화합물을 포함하는 처리된 스트림이 생성된다.
- [0021] 유리하게는, 가드층 물질은 점토, 수지, 활성 알루미나, 분자체 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 균을 포함하고, 이로부터 선택될 수 있다.
- [0022] 하나 이상의 실시양태에서, 알킬화 가능한 방향족 화합물은 벤젠이다. 이러한 실시양태에서, 알킬화제가 에틸렌인 경우, 모노알킬화 방향족 화합물은 에틸벤젠이고 폴리알킬화 방향족 화합물은 폴리에틸벤젠이다. 이러한 실시양태에서, 알킬화제가 프로필렌인 경우, 모노알킬화 방향족 화합물은 쿠멘이고 폴리알킬화 방향족 화합물은 폴리이소프로필벤젠이다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도면은 슈도베마이트 알루미늄과 결합된 MWW 골격 촉매 조성물(즉, MCM-49)에 대한 DIPB/IPB(디이소프로필벤젠/이소프로필벤젠(쿠멘)) 선택성의 함수로서 정규화 된 임계 공극 직경을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 촉매 조성물 중 어느 하나를 포함하는 알킬화 촉매에 의해, 이러한 촉매가 모노알킬화 방향족 화합물, 바람직하게는 에틸벤젠 또는 쿠멘을 제조하는 공정에 배치될 때, 원하는 모노알킬화 방향족 화합물의 보다 높은 수율이 달성된다.
- [0025] 정의
- [0026] 본원에 사용된 용어 "활성 알루미나"는 흡착에 사용하기 위한 과립형의 고다공성 형태의 산화알루미늄을 의미한다.
- [0027] 본원에 사용된 용어 "알킬화 촉매"는 본 발명의 촉매 조성물 중 어느 하나를 포함하는 방향족 알킬화 공정에 사용하기 위한 촉매를 의미한다.
- [0028] 본원에 사용된 용어 "알킬화 가능한 방향족 화합물"은 알킬기를 수용할 수 있는 방향족 화합물을 의미한다. 알킬화 가능한 방향족 화합물의 하나의 비제한적인 예는 벤젠이다.
- [0029] 본원에 사용된 용어 "알킬화제"는 알킬기를 알킬화 가능한 방향족 화합물에 제공할 수 있는 화합물을 의미한다. 알킬화제의 비제한적인 예는 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌이다. 다른 비제한적인 예는 알킬기를 알킬화 가능한

방향족 화합물에 제공할 수 있는 임의의 폴리알킬화 방향족 화합물이다.

- [0030] 본원에 유용한 알킬화 가능한 방향족 화합물과 관련하여 본원에 사용된 용어 "방향족"은 치환 및 비치환된 단핵 및 다핵 화합물을 포함하는 당업계에 공지된 범위에 따라 이해될 수 있다. 헤테로원자(예를 들어, N 또는 S)를 갖는 방향족 특성의 화합물은 선택된 반응 조건 하에서 이하에 정의된 바와 같은 촉매 독으로서 작용하지 않는 한 유용하다.
- [0031] 본원에 사용된 용어 "적어도 부분적으로 액상"은 주어진 온도, 압력 및 조성에서 적어도 1 중량%의 액상, 임의로 적어도 5 중량%의 액상을 갖는 혼합물을 의미한다.
- [0032] 본원에 사용된 용어 "촉매 독"은 분자체 또는 제올라이트의 사이클 길이를 감소시키는 작용을 하는 본원에 정의된 하나 이상의 불순물을 의미한다.
- [0033] 본원에 사용된 용어 "구속 지수"는 미국 특허 제3,972,832호 및 제4,016,218호에 정의되어 있다.
- [0034] 본원에 사용된 용어 "누적 공극 크기 분포(d_{50})" 및 "누적 입자 크기 분포"는 입자 직경의 값이 누적 분포의 50%에서의 값인 샘플 중의 입자 크기 분포의 중앙값을 의미한다. 예를 들어, 샘플에 대해 $d_{50} = 20 \mu\text{m}$ 인 경우, 샘플 중의 입자의 50%는 $20 \mu\text{m}$ 보다 크고 50%는 $20 \mu\text{m}$ 보다 작다.
- [0035] 본원에 사용된 용어 "공극 부피"는 ASTM 방법 D4284에 의해 측정된 바와 같이 수은 침입에 의해 측정된 물질 중의 공극의 부피를 의미하며, 이는 cc/g으로 표시된다.
- [0036] 본원에 사용된 용어 "가드층 물질"은 화학 반응에서 속도 상수를 증가시키도록 작용할 수 있는 물질뿐만 아니라 탄화수소 스트림으로부터 촉매 독을 흡착하도록 작용할 수 있는 물질을 포함한다.
- [0037] 본원에 사용된 용어 "골격 유형"은 문헌["Atlas of Zeolite Framework Types," by Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson (Elsevier, 5th Ed., 2001)]에 기재된 의미를 갖는다.
- [0038] 제올라이트 베타는 *BEA 골격 유형을 가지며 미국 특허 제3,308,069호 및 미국 재발행 특허 제28,341호에 기재되어 있다.
- [0039] 모데나이트는 자연 발생 물질이지만 TEA-모데나이트(즉, 테트라에틸암모늄 지시제를 포함하는 반응 혼합물로부터 제조된 합성 모데나이트)와 같은 합성 형태로도 이용 가능하다. TEA-모데나이트는 미국 특허 제3,766,093호 및 제3,894,104호에 개시되어 있다. 메조-모데나이트로도 지칭되는 EMM-34는 구조 지시제 TEA(테트라에틸암모늄 양이온) 또는 MTEA(메틸트리에틸암모늄 양이온)로부터 합성되고 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 큰 메조포어 표면적을 갖고 일차 미결정(crystallite)으로 구성된 응집체를 포함하는 제올라이트이며, 여기서 일차 미결정은 TEM에 의해 측정시 80 nm 미만의 평균 일차 결정 크기와 2 미만의 중형비를 가지며, 이는 국제 공개 WO2016/126431에 개시된 바와 같고, 이는 허용되는 한 인용에 의해 본원에 포함된다. UZM-14는 미국 공개 제20090325785 A1호에 기재되어 있다. MOR 골격 유형은 예를 들어 TEA-모데나이트, EMM-34 및 UZM-14와 같은 다양한 형태의 모데나이트를 포함한다.
- [0040] 본원에 사용된 용어 "MCM-22 패밀리 물질"(또는 "MCM-22 패밀리 분자체")은 다음을 포함할 수 있다:
- [0041] (i) 일반적인 제1도 결정질 빌딩 블록 "MWW 골격 토폴로지를 갖는 단위 셀"로 제조된 분자체. 단위 셀은, 문헌["Atlas of Zeolite Framework Types," by Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson (Elsevier, 5th Ed., 2001)]에 기재된 바와 같이 결정을 기술하기 위해 3차원 공간에서 타일링되는 원자의 공간 배열임;
- [0042] (ii) 일반적인 제2도 빌딩 블록, "하나의 단위 셀 두께의 단일층", 바람직하게는 하나의 c-단위 셀 두께를 형성하는, 이러한 MWW 골격 유형 단위 셀의 2차원 타일링으로 제조된 분자체;
- [0043] (iii) 일반적인 제2도 빌딩 블록, "하나 이상의 단위 셀 두께의 층"으로 제조된 분자체, 여기서, 하나 초과와 하나의 단위 셀 두께의 층은 MWW 골격 토폴로지를 갖는 단위 셀들의 두께인 하나의 단위 셀의 적어도 2개의 단일층의 적층, 패키징 또는 결합으로 제조됨. 이러한 제2도 빌딩 블록의 적층은 규칙적인 방식, 불규칙적인 방식, 랜덤 방식 및 이들의 임의의 조합일 수 있음; 또는
- [0044] (iv) MWW 골격 토폴로지를 갖는 단위 셀의 임의의 규칙적 또는 무작위 2차원 또는 3차원 조합에 의해 제조된 분자체.
- [0045] MCM-22 패밀리 물질은 12.4 ± 0.25 , 3.57 ± 0.07 및 3.42 ± 0.07 옹스트롬에서 d-간격 최대 값을 포함하는 X-선

회절 패턴을 갖는 것을 특징으로 한다(소성 또는 합성됨). MCM-22 패밀리 물질은 또한 12.4 ± 0.25 , 6.9 ± 0.15 , 3.57 ± 0.07 및 3.42 ± 0.07 옹스트롬에서 d-간격 최대 값을 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다(소성 또는 합성됨). 분자체의 특징을 규명하는데 사용된 X-선 회절 데이터는 입사 방사선으로서 구리의 K-알파 이중선 및 수집 시스템으로서 섬광 카운터 및 관련 컴퓨터가 장착된 회절계를 사용하는 표준 기법에 의해 얻어진다.

- [0046] MCM-22 패밀리의 멤버는 MCM-22(미국 특허 제4,954,325호에 기재), PSH-3 (미국 특허 제4,439,409호에 기재), SSZ-25(미국 특허 제4,826,667호에 기재), ERB-1(유럽 특허 제0293032호에 기재), ITQ-1(미국 특허 제 6,077,498호에 기재), ITQ-2(국제 특허 공개 제W097/17290호에 기재), ITQ-30(국제 특허 공개 제W02005118476 호에 기재), MCM-36(미국 특허 제5,250,277호에 기재), MCM-49(미국 특허 제5,236,575호에 기재), MCM-56(미국 특허 제5,362,697호에 기재) 및 EMM-10 패밀리 분자체(미국 특허 제7,959,899호 및 제8,110,176호 및 미국 특허 출원 공개 제2008/0045768호에 기재되거나 특징규명됨), 예컨대 EMM-10, EMM-10-P, EMM-12 및 EMM-13을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 전형적으로, MCM-22 패밀리의 분자체는 수소 형태이고 수소 이온, 예를 들어 산성을 갖는다.
- [0047] MCM-22 패밀리에 포함되는 관련 제올라이트는 UZM-8(미국 특허 제6,756,030호에 기재), UZM-8HS(미국 특허 제 7,713,513호에 기재), UZM-37(미국 특허 제8,158,105호에 기재)이고, MIT-1은 문헌[Chem. Sci., 2015, 6, 6320-6324]에 기재되어 있으며, 이들 모두는 또한 MCM-22 패밀리의 분자체로서 사용하기에 적합하다.
- [0048] 본원에 사용된 용어 "탄화수소"는 탄소에 결합된 수소를 함유하는 부류의 화합물을 의미하고, (i) 포화 탄화수소 화합물, (ii) 불포화 탄화수소 화합물, 및 (iii) 상이한 n 값을 갖는 탄화수소 화합물(여기서 n은 분자당 탄소 원자(들)의 수이다)의 혼합물을 포함하는 (포화 및/또는 불포화) 탄화수소 화합물의 혼합물을 포함한다.
- [0049] 본원에 사용된 용어 "모노알킬화 방향족 화합물"은 단 하나의 알킬 치환기를 갖는 방향족 화합물을 의미한다. 모노알킬화 방향족 화합물의 비제한적인 예는 에틸벤젠, 이소프로필벤젠(쿠멘) 및 sec-부틸벤젠이다.
- [0050] 본원에 사용된 용어 "폴리알킬화 방향족 화합물"은 하나 초과 알킬 치환기를 갖는 방향족 화합물을 의미한다. 폴리알킬화 방향족 화합물의 비제한적인 예는 폴리에틸벤젠, 예를 들어 디에틸벤젠, 트리에틸벤젠 및 폴리이소프로필벤젠, 예를 들어 디이소프로필벤젠 및 트리아이소프로필 벤젠이다.
- [0051] 본원에 사용된 용어 "불순물"은 하기 원소: 질소, 할로젠, 산소, 황, 비소, 셀레늄, 텔루륨, 인 및 1족 내지 12족 금속 중 적어도 하나를 갖는 화합물을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0052] 본원에 사용된 용어 "큰 공극의 분자체"는 바람직하게는 구속 지수가 2 미만인 분자체를 의미한다.
- [0053] 적합한 큰 공극의 분자체는, 상술한 제올라이트 베타 및 모데나이트뿐만 아니라 포자사이트를 포함하며, 제올라이트 Y, 초안정성 Y(USY), 탈알루미늄화(Dealuminized) Y(Deal Y), 초소수성 Y(UHP-Y), 희토류 교환된 Y(REY)가 포함된다. ZSM-2, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-12, ZSM-14, ZSM-18, ZSM-20, ZSM-50, MCM-68, ECR-4, ECR-17, ECR-32, ECR-35 및 이들의 2 이상의 혼합물도 포함된다.
- [0054] 제올라이트 Y는 미국 특허 제3,130,007호에 기재되어 있다. 저나트륨 초안정성 Y 분자체(USY)는 미국 특허 제 3,293,192호 및 제3,449,070호에 기재되어 있다. 탈알루미늄화 Y 제올라이트(Deal Y)는 미국 특허 제3,442,795호에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있다. 초소수성 Y(UHP-Y)는 미국 특허 제4,401,556호에 기재되어 있다. 희토류 교환된 Y(REY)는 미국 특허 제3,524,820호에 기재되어 있다.
- [0055] 제올라이트 ZSM-2는 미국 특허 제3,411,874호에 기재되어 있다. 제올라이트 ZSM-3은 미국 특허 제3,415,736호에 기재되어 있다. ZSM-4는 미국 특허 제4,021,447호에 기재되어 있다. ZSM-12는 미국 특허 제3,832,449호에 기재되어 있다. ZSM-14는 미국 특허 제3,923,636호에 기재되어 있다. ZSM-18은 미국 특허 제3,950,496호에 기재되어 있다. 제올라이트 ZSM-20은 미국 특허 제3,972,983호에 기재되어 있다. ZSM-50은 미국 특허 제4,640,829호에 기재되어 있다. MCM-68은 미국 특허 제6,049,018호에 기재되어 있다. ECR-4는 미국 특허 제4,965,059호에 기재되어 있다. ECR-17은 EP 공개 EP0259526에 기재되어 있다. ECR-32는 미국 특허 제4,931,267호에 기재되어 있다. ECR-35는 미국 특허 제5,116,590호에 기재되어 있다.
- [0056] 본원에 사용된 용어 "표면적"은 ASTM 방법 D4284에 따라 수행된 수은 침입 시험에 의해 결정된 물질 또는 촉매 조성물의 표면적을 의미한다.
- [0057] 본원에 사용된 용어 메조포러스는 직경이 2 내지 50 nm인 공극을 함유하는 물질을 의미한다.

- [0058] 본원에 사용된 용어 "정규화된"은 일련의 수치와 관련하여, 비교를 위해 공통 인수로 각 값을 스케일링하는 것을 의미한다. 공통 인수의 정규화된 값은 1일 것이다.
- [0059] 본원에 사용된 용어 "포함하는"(및 그의 문법적 변형)은 "갖는" 또는 "함유하는"의 포괄적 의미로 사용되며, "~로만 구성되는"의 배타적 의미로는 사용되지 않는다. 본원에서 사용된 용어 "한" 및 "그"는 단수뿐만 아니라 복수를 포함하는 것으로 이해된다.
- [0060] 앞서 언급된 각각의 모든 특허 및 공개의 전체 내용은 그 전문이 인용에 의해 본원에 포함된다.
- [0061] 촉매 조성물
- [0062] 제1 양태에서, 본 발명은 제올라이트 및 메조포러스 지지체 또는 메조포러스 바인더를 포함하는 촉매 조성물이다. 메조포러스 지지체 또는 메조포러스 바인더는 누적 공극 크기 분포의 50%에서의 입자 직경(d_{50})이 20 μm 이상인 메조포러스 금속 산화물을 포함한다. 메조포러스 금속 산화물의 공극 부피는 하나 이상의 실시양태에서 1 cc/g 미만이다.
- [0063] 하나 이상의 실시양태에서, 제올라이트는 구속 지수가 3 미만, 바람직하게는 2 미만, 가장 바람직하게는 1 미만이다. 구속 지수가 3 미만인 제올라이트는 BEA*, FAU, MOR, MWW 및 이들의 2 이상의 혼합물을 포함하는 골격 구조를 갖는 제올라이트를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. BEA* 골격 구조는 제올라이트 베타를 포함한다. FAU 골격 구조는 포자사이트, 제올라이트 Y, USY, Deal-Y, UHP-Y 및 REY 및 이들의 2 이상의 혼합물을 포함한다. MOR 골격 구조는 모데나이트, TEA-모데나이트, EMM-34(메조-모데나이트) 및 UZM-14, 및 이들의 2 이상의 혼합물을 포함한다. MWW 골격 구조는 본원에 정의된 바와 같은 MCM-22 패밀리 물질 및 이들의 2 이상의 혼합물 중 어느 하나를 포함한다. 구속 지수가 3 미만인 다른 제올라이트는 ZSM-4, ZSM-12, ZSM-20, ZSM-50 및 MCM-68을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 구속 지수가 3 미만인 이들 제올라이트의 혼합물이 고려된다. 바람직한 제올라이트는 MCM-22, MCM-49 또는 MCM-56을 포함하지만 이에 제한되지 않는 MCM-22 패밀리 물질이다.
- [0064] 제올라이트의 Si/Al₂ 몰비는 50 이하, 또는 100 이하, 또는 10 내지 50의 범위, 또는 10 내지 100의 범위이다.
- [0065] 메조포러스 금속 산화물은 누적 공극 크기 분포의 50%에서의 입자 직경(d_{50})이 20 μm 이상이다. 이러한 d_{50} 입자 직경은 누적 공극 크기 분포의 50%(d_{50})에서 25 μm 이상, 또는 35 μm 이상, 또는 50 μm 이상일 수 있다. d_{50} 입자 직경은 20 μm 내지 60 μm 의 범위, 또는 25 μm 내지 50 μm 의 바람직한 범위일 수 있다.
- [0066] 메조포러스 금속 산화물의 공극 부피는 1 cc/g 미만, 또는 0.75 cc/g 이하, 또는 0.5 cc/g 이하, 또는 0.45 내지 0.75 cc/g의 바람직한 범위이다.
- [0067] 메조포러스 금속 산화물은 수산화알루미늄, 베마이트, 슈도베마이트 알루미늄, 산화알루미늄, 비정질 실리카-알루미늄 및 이들의 2 이상의 혼합물 중 어느 하나를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 바람직한 메조포러스 산화물은 슈도베마이트 알루미늄 또는 비정질의 침강 실리카-알루미늄이다.
- [0068] 상기 메조포러스 금속 산화물의 알루미늄 함량은 하나 이상의 실시양태에서 중량 기준으로 75% 이상 또는 75% 내지 95%의 범위이다.
- [0069] 촉매 조성물은 하나 이상의 실시양태에서 300 m²/g, 또는 275 m²/g, 또는 250 m²/g, 또는 225 m²/g 이하의 표면적을 갖는다.
- [0070] 제올라이트는 하나 이상의 실시양태에서 50 이하, 또는 100 이하, 또는 10 내지 50 범위, 또는 10 내지 100 범위의 Si/Al₂ 몰비를 갖는다.
- [0071] 촉매 조성물은 하나 이상의 실시양태에서 1 μm 미만 또는 0.4 내지 0.9 μm 범위의 정규화된 입체 공극 직경을 갖는다.
- [0072] 제올라이트 대 메조포러스 금속 산화물의 비는 중량 기준으로 1:99 내지 100:0의 범위, 또는 95:5 내지 5:95의 범위, 또는 90:10 내지 10:90의 범위, 또는 80:20 내지 10:90의 범위, 또는 65:35 내지 35:65의 범위이다.
- [0073] 어떤 이론에 구속되지 않으면서, 본 발명의 촉매 조성물에 사용된 메조포러스 금속 산화물의 더 낮은 표면적 및 더 큰 입자 크기는 보다 개방된 공극 네트워크를 형성할 수 있고, 이에 더 작은 입자, 더 큰 표면적의 메조포러스 금속 산화물과 비교하여 상기 촉매 조성물의 제올라이트의 외부 및 내부의 강산 부위에 대한 보다 큰 접근성

을 제공한다.

- [0074] 본 조성물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 공압출을 통해 제올라이트 및 메조포러스 금속 산화물을 조합하기 위해 당업계에 공지된 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 즉, 제올라이트 및 메조포러스 금속 산화물은 공압출되어 본 발명의 하나 이상의 촉매 조성물을 형성할 수 있다.
- [0075] 모노알킬화 방향족 화합물의 제조 공정
- [0076] 제2 양태에서, 본 발명은 모노알킬화 방향족 화합물의 제조 공정이다. 본 공정의 단계 (a)에서, 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 스트림의 일부가 알킬화 조건 하에서 알킬화 촉매의 존재 하에 알킬화제를 포함하는 스트림과 접촉하여 알킬화 유출물을 생성한다. 알킬화 유출물은 모노알킬화 방향족 화합물 및 상기 폴리알킬화 방향족 화합물을 포함한다.
- [0077] 본 공정에 배치되는 알킬화 촉매는 본 발명의 촉매 조성물 중 어느 하나를 포함한다. 또한, 이러한 알킬화 촉매는 후술하는 가드층 물질과 동일하거나 상이하다.
- [0078] 하나 이상의 실시양태에서, 알킬화 촉매는 제2 촉매 조성물을 추가로 포함하며, 여기서 상기 제2 촉매 조성물은 다른 제올라이트 및 다른 메조포러스 바인더를 포함한다. 제2 촉매 조성물의 이러한 다른 메조포러스 바인더는 제1 촉매 조성물의 메조포러스 바인더와 상이하다. 하나 이상의 실시양태에서, 제1 촉매 조성물은 상기 제2 촉매 조성물의 상기 선택성보다 큰 상기 모노알킬화 방향족에 대한 선택성을 갖는다. 추가로 또는 임의로, 제1 촉매 조성물은 상기 제2 촉매 조성물의 상기 촉매 활성보다 낮은 촉매 활성을 갖는다.
- [0079] 하나 이상의 실시양태에서, 상기 제1 촉매 조성물의 제올라이트는 상기 제2 촉매 조성물의 제올라이트와 동일하거나 상이하다. 제2 촉매 조성물의 제올라이트는 BEA*, FAU, MOR, MWW 및 이들의 2 이상의 혼합물을 포함하는 골격 구조를 갖는다.
- [0080] 하나 이상의 실시양태에서, 제2 촉매 조성물의 제올라이트는 통상적인 방식으로 알루미나 또는 실리카와 같은 산화물 바인더와 조합될 수 있으며, 이에 최종 제2 촉매 조성물은 1 내지 100 중량%의 제올라이트를 함유한다.
- [0081] 하기 정의된 알킬화제는 전형적으로 올레핀, 바람직하게는 에틸렌 또는 프로필렌이다.
- [0082] 본 공정의 추가 단계 (b)에서, 알킬화 유출물을 분리하여 모노알킬화 방향족 화합물을 포함하는 스트림 및 폴리알킬화 방향족 화합물을 포함하는 스트림을 회수 할 수 있다.
- [0083] 추가의 모노알킬화 방향족 화합물은 트랜스알킬화를 통해 폴리알킬화 방향족 화합물 스트림으로부터 생성될 수 있다. 본 공정의 추가 단계 (c)에서, 폴리알킬화 방향족 화합물을 포함하는 스트림은 알킬화 가능한 방향족 화합물, 예를 들어 벤젠을 포함하는 스트림의 다른 부분과, 트랜스알킬화 조건 하에서 트랜스알킬화 촉매의 존재 하에 접촉하여 추가의 모노알킬화 방향족 화합물을 포함하는 트랜스알킬화 유출물을 생성한다. 트랜스알킬화 촉매는 본원에 정의된 바와 같이 큰 공극의 분자체이다. 바람직하게는, 트랜스알킬화 촉매는 구속 지수가 2 미만인 큰 공극의 제올라이트이다. 대안적으로, 트랜스알킬화 촉매는 본원에 정의된 바와 같은 MCM-22 패밀리 물질일 수 있다.
- [0084] 본 발명의 촉매 조성물은 올레핀 반응물의 완전한 전환을 유지하면서 고정층 모노알킬화 방향족 화합물 공정, 예를 들어 에틸벤젠 또는 쿠멘 공정의 전체 선택성을 개선하고 임의로 방향족 화합물을 알킬화하는 방법으로서 촉매 시스템에 배치될 수 있다. 촉매 시스템에서, 본 발명의 촉매 조성물 중 어느 하나는 하나 이상의 상이한 촉매 조성물과 함께 촉매층에 배치된다. 대안적으로, 2개의 촉매 조성물이, 서로 유체 연통하는 2 이상의 촉매층에 배치될 수 있다.
- [0085] 하나 이상의 실시양태에서, 배치된 제1 촉매 조성물은 방향족 알킬화 공정에서 원하는 모노알킬화 방향족 화합물의 생성(및 원치 않은 폴리알킬화 방향족 화합물 부산물의 더 적은 생성)에 대해 보다 선택적이지만, 보다 낮은 촉매 활성을 갖는다. 제2 촉매 조성물은 방향족 알킬화 공정에서 보다 높은 촉매 활성을 갖지만, 원하는 모노알킬화 방향족 화합물의 생성에 대해 보다 낮은 선택성(및 원치 않은 폴리알킬화 방향족 화합물 부산물의 보다 많은 생성)을 나타낸다.
- [0086] 다른 실시양태에서, 이 촉매 시스템을 사용하는 방법은 올레핀(예를 들어, 에틸렌 또는 프로필렌) 및 알킬화 가능한 방향족 화합물(예를 들어, 벤젠)과 접촉하여 모노알킬화(예를 들어, 에틸벤젠 또는 쿠멘) 및 폴리알킬화 방향족 화합물(예를 들어, 디에틸벤젠 또는 디이소프로필벤젠) 및 미반응 올레핀 및 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 유출물을 형성하는 제1 촉매 조성물을 포함한다. 이후, 이 유출물을 제2 촉매 조성물과 접촉시

켜 추가의 모노알킬화 및 폴리알킬화 방향족 화합물 및 미반응 방향족 화합물을 생성하면서 올레핀의 적어도 99%의 전환율을 달성한다.

- [0087] 일 실시양태는 고정층 반응기에서 촉매 시스템을 사용하여 프로필렌 및 벤젠으로부터 쿠멘을 생성하는 공정이다. 이러한 촉매 시스템은 제1 및 제2 촉매 조성물을 사용한다. 제1 촉매 (보다 선택적인) 조성물은 본 개시 내용의 촉매 조성물 중 하나 이상, 예를 들어 후술하는 본 발명의 실시예 7 내지 11 중 하나 이상일 수 있다. 제2 촉매 조성물은 제1 촉매 조성물과 상이하며, 예를 들어, 이하에 논의되는 비교예 4일 수 있다.
- [0088] 제1 촉매 조성물이 단독으로 사용되면, 중량-시공간 속도 1(WHSV = 1 hr⁻¹)에서 고정층의 대략 82%에서 프로필렌의 적어도 99%의 전환이 존재한다. 이 제1 촉매만을 사용하고 추가 생산 능력이 요구되는 경우, WHSV를 증가시켜야 할 것이지만; 1.22 hr⁻¹보다 큰 WHSV에서는 불완전한 전환이 달성될 것이다.
- [0089] 제2 촉매 조성물이 단독으로 사용되면, 중량-시공간 속도 1(WHSV = 1 hr⁻¹)에서 고정층의 대략 40%에서 프로필렌의 적어도 99%의 전환이 존재한다. 이 제2 촉매를 단독으로 사용하고 추가 생산 능력이 요구되는 경우, WHSV를 최대 2.5 hr⁻¹의 WHSV로 증가시켜 99% 전환을 유지할 수 있다.
- [0090] 개선된 선택성을 갖는 보다 높은 WHSV에서 조작하기 위해, 상기 두 촉매의 촉매 시스템이 해결을 가능하게 한다. 본 개시 내용의 촉매 조성물 중 하나이거나 하나일 수 있는 제1 촉매 조성물의 일부, 예를 들어 50 중량%를 함유하는 촉매층이 구성된다. 촉매층은 또한 제1 촉매 조성물과 상이한 제2 촉매 조성물의 일부, 예를 들어 50 중량%를 함유한다. 이 공정에서, 보다 선택적인 제1 촉매 조성물은 프로필렌 및 벤젠 공급물과 먼저 접촉된다. 이후, 보다 활성인 조성물 촉매가 제1 촉매의 유출물과 접촉된다. 본 발명의 이점은 원하는 모노알킬화 방향족 화합물인 쿠멘에 대한 선택성 개선이 촉매 조성물 중 어느 하나를 단독으로 사용하는 것보다 실질적으로 보다 높은 생산 속도(WHSV에 의해 측정됨)에서 달성될 수 있다는 점이다.
- [0091] 하나 이상의 실시양태에서, 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 스트림은 본원에 정의된 바와 같이 불순물을 추가로 포함하는 불순한 스트림이다. 이들 불순물은 하류 알킬화 및 트랜스알킬화 촉매에 대한 촉매 독의 역할을 하며, 이들의 사이클 길이를 감소시킨다. 이들 촉매 독은 이들 촉매의 활성 및 전환율을 감소 시켜서 생성물로 전환되는 반응물의 양이 감소되도록 한다. 전환율이 낮은 수준으로 감소된 경우, 활성을 회복시키기 위한 재생을 위해 촉매를 제거하거나 촉매를 교체해야 한다.
- [0092] 결과적으로, 알킬화 단계 (a) 또는 트랜스알킬화 단계 (c)에서, 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 스트림은 원치 않은 불순물을 포함할 수 있다. 이 스트림은 먼저 불순물의 적어도 일부를 제거하도록 처리되어 감소된 양의 불순물을 갖는 처리된 공급 스트림을 생성할 수 있다.
- [0093] 이들 불순물을 제거하기 위해, 본 공정은 흡착을 통해 이러한 불순물을 제거하기 위한 가드층 구역을 추가로 포함할 수 있다. 본 공정은 추가 단계를 더 포함한다. 단계 (d)에서, 불순한 스트림은 가드층 물질이 내부에 배치된 가드층 구역으로 공급된다. 가드층에는 알킬화제가 공급되지 않는다. 이후, 단계 (e)에서, 불순한 스트림은 상기 불순물의 적어도 일부를 제거하는 처리 조건 하에서 가드층 물질과 접촉하여 감소된 양의 불순물을 갖는 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 처리된 스트림을 생성한다.
- [0094] 가드층 구역에 알킬화제가 공급되지 않는 경우, 이 구역은 흡착 구역이며 비반응성 가드층이라 불린다. 가드층 물질과 접촉한 후, 감소된 양의 불순물을 갖는 처리된 공급 스트림이 생성되지만; 추가의 모노알킬화 및 폴리알킬화 방향족 화합물과 같은 알킬화 방향족 화합물은 생성되지 않는다.
- [0095] 그러나, 알킬화제가 가드층에 공급되는 경우, 이 구역은 반응성 구역이고 반응성 가드층(RGB)이라 불린다. 가드층 물질과 접촉한 후, 추가량의 알킬화 방향족 화합물이 생성되면서, 감소된 양의 불순물을 갖는 처리된 공급 스트림이 생성된다.
- [0096] RGB 실시양태에서, 본 공정은 흡착을 통해 그러나 알킬화제의 존재 하에 이러한 불순물을 제거하여 동시에 추가의 모노알킬화 방향족 화합물을 생성하는 가드층 구역을 추가로 포함한다. 본 공정은 추가 단계를 더 포함한다. 단계 (f)에서, 상기 가드층 물질이 내부에 배치된 상기 가드층 구역에 불순한 스트림과 함께 알킬화제가 공급된다. 이후, 단계 (g)에서, 불순한 스트림은 상기 불순물의 적어도 일부를 제거하는 처리 조건 하에서 가드층 물질의 존재 하에 알킬화제와 접촉된다. 동시에, 알킬화 가능한 방향족 화합물의 적어도 일부는 알킬화제에 의해 알킬화된다. 감소된 양의 불순물을 갖고 알킬화 가능한 방향족 화합물 및 추가의 모노알킬화 방향족 화합물을 포함하는 처리된 스트림이 생성된다.

- [0097] 가드층 물질은 점토, 수지, 활성 알루미늄, 분자체 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0098] 가드층의 분자체는 Linde X, Linde A, 제올라이트 베타, 포자사이트, 제올라이트 Y, 초안정성 Y(USY), 탈알루미늄화 Y(Deal Y), 희토류 Y(REY), 초소수성 Y(UHP-Y), 모데나이트, TEA-모데나이트, UZM-14, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-12, ZSM-14, ZSM-18, ZSM-20 및 이들의 조합으로 이루어진 군을 포함하고, 이로부터 선택될 수 있다.
- [0099] 가드층 구역은 별도의 용기 또는 반응기에 있거나, 알킬화 또는 트랜스알킬화 반응 구역의 제1 스테이지일 수 있다. 가드층 구역은 알킬화 반응 구역으로부터 상류에 있다.
- [0100] 모노알킬화 방향족 화합물의 제조 공정의 조작에서, 알킬화 가능한 방향족 화합물, 전형적으로 벤젠을 포함하는 처리된 공급 스트림의 적어도 일부는 알킬화제, 전형적으로 에틸렌 또는 프로필렌과 같은 올레핀을 포함하는 알킬화제 스트림과 적합한 적어도 부분적으로 액상인 알킬화 조건 하에서 알킬화 촉매의 존재 하에 접촉한다. 알킬화 가능한 방향족 화합물의 적어도 일부는 알킬화제 스트림에서 알킬화제에 의해 알킬화되어 모노알킬화 방향족 화합물 및 폴리알킬화 방향족 화합물을 포함하는 유출물 스트림을 생성한다. 유출물 스트림은 분리되어 에틸벤젠 또는 쿠멘 스트림과 같은 모노알킬화 방향족 화합물 스트림 및 추가 처리를 위한 폴리알킬화 방향족 화합물을 회수할 수 있다. 폴리알킬화 방향족 화합물 스트림은 적합한 적어도 부분적으로 액상인 트랜스알킬화 조건 하에서 트랜스알킬화 촉매의 존재 하에 처리된 공급 스트림의 다른 부분과 접촉하여 추가의 모노알킬화 방향족 화합물을 포함하는 유출물 스트림을 생성할 수 있다.
- [0101] 하나 이상의 실시양태에서, 알킬화 가능한 방향족 화합물은 벤젠이다. 이 경우, 알킬화제가 에틸렌이면, 모노알킬화 방향족 화합물은 에틸벤젠이고, 폴리알킬화 방향족 화합물 중 하나의 예는 폴리에틸벤젠이다. 그러나, 알킬화제가 프로필렌 인 경우, 모노알킬화 방향족 화합물은 쿠멘이고, 폴리알킬화 방향족 화합물 중 하나의 예는 폴리이소프로필벤젠이다.
- [0102] 알킬화 가능한 방향족 화합물
- [0103] 본 발명의 공정의 임의의 하나의 실시양태에 적합한 알킬화 가능한 방향족 탄화수소는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 나프타센, 페틸렌, 코로넨 및 페난트렌을 포함하고, 벤젠이 바람직하다.
- [0104] 본원에서 알킬화될 수 있는 치환된 알킬화 가능한 방향족 화합물은 방향족 핵에 직접 결합된 적어도 하나의 수소 원자를 보유해야 한다. 방향족 고리는 하나 이상의 알킬, 아릴, 알카릴, 알콕시, 아릴옥시, 시클로알킬, 할라이드 및/또는 알킬화 반응을 방해하지 않는 다른 기로 치환될 수 있다.
- [0105] 일반적으로 방향족 화합물 상에 치환기로서 존재할 수 있는 알킬기는 1 내지 약 22개의 탄소 원자, 일반적으로 약 1 내지 8개의 탄소 원자, 가장 일반적으로 약 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0106] 본 발명의 임의의 하나의 실시양태에 적합한 알킬 치환된 방향족 화합물은 톨루엔, 크실렌, 이소프로필벤젠, 노르말 프로필벤젠, 알파-메틸나프탈렌, 에틸벤젠, 쿠멘, 메틸벤젠, 듀렌, p-시멘, 부틸벤젠, 슈도쿠멘, o-디에틸벤젠, m-디에틸벤젠, p-디에틸벤젠, 이소아밀벤젠, 이소헥실벤젠, 펜타에틸벤젠, 펜타메틸벤젠; 1,2,3,4-테트라에틸벤젠; 1,2,3,5-테트라메틸벤젠; 1,2,4-트리메틸벤젠; 1,2,3-트리메틸벤젠, m-부틸톨루엔; p-부틸톨루엔; 3,5-디에틸톨루엔; o-에틸톨루엔; p-에틸톨루엔; m-프로필톨루엔; 4-에틸-m-크실렌; 디메틸나프탈렌; 에틸나프탈렌; 2,3-디메틸안트라센; 9-에틸안트라센; 2-메틸안트라센; o-메틸안트라센; 9,10-디메틸페난트렌; 및 3-메틸페난트렌을 포함한다. 고분자량의 알킬방향족 탄화수소가 또한 출발 물질로서 사용될 수 있고 방향족 탄화수소의 올레핀 올리고머에 의한 알킬화에 의해 생성되는 방향족 탄화수소를 포함한다. 이러한 생성물은 당업계에서 흔히 알킬레이트로 지칭되며, 헥실벤젠, 노닐벤젠, 도데실벤젠, 펜타데실벤젠, 헥실톨루엔, 노닐톨루엔, 도데실톨루엔, 펜타데실톨루엔 등을 포함한다. 매우 흔히 알킬레이트는 방향족 핵에 부착된 알킬기의 크기가 약 C₆ 내지 약 C₁₂에서 변하는 고비점 분획으로서 수득된다. 쿠멘 또는 에틸벤젠이 바람직한 생성물인 경우, 본 공정은 크실렌과 같은 부산물을 허용할 수 없을 정도로 적게 생성한다. 이러한 경우에 제조된 크실렌은 약 500 ppm 미만일 수 있다.
- [0107] 상당한 양의 벤젠, 톨루엔 및/또는 크실렌을 함유하는 개질유(Reformate)가 본 발명의 공정에 유용한 공급물을 구성한다.
- [0108] 알킬화제
- [0109] 본 발명의 공정의 하나 이상의 실시양태에 유용한 알킬화제는 일반적으로, 알킬화 가능한 방향족 화합물과, 바

람직하게는 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬화 기와 반응할 수 있는 하나 이상의 이용 가능한 알킬화 올레핀 기를 갖는 임의의 지방족 또는 방향족 유기 화합물, 또는 폴리알킬화 방향족 화합물(들)을 포함한다. 본 발명의 실시양태 중 어느 하나에 적합한 알킬화제의 예는 에틸렌, 프로필렌, 부텐 및 펜텐과 같은 올레핀; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 펜탄올과 같은 알코올(모노알코올, 디알코올, 트리알코올 등 포함); 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부티르알데히드 및 n-발레르알데히드와 같은 알데히드; 및 메틸 클로라이드, 에틸 클로라이드, 프로필 클로라이드, 부틸 클로라이드 및 펜틸 클로라이드와 같은 알킬 할라이드, 등이 있다.

[0110] 경질 올레핀의 혼합물이 본 발명의 알킬화 공정에서 알킬화제로서 특히 유용하다. 따라서, 다양한 정제(정유) 스트림, 예를 들어 연료 가스, 에틸렌, 프로필렌 등을 함유한 가스 플랜트 오프-가스, 경질 올레핀 함유 나프타 크래커 오프-가스, 정제 FCC 프로판/프로필렌 스트림 등의 주요 성분인 에틸렌, 프로필렌, 부텐 및/또는 펜텐의 혼합물이 본원에서 유용한 알킬화제이다.

[0111] 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 적합한 폴리알킬화 방향족 화합물은 폴리에틸벤젠(들), 폴리이소프로필벤젠(들) 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0112] 예를 들어, 전형적인 FCC 경질 올레핀 스트림은 표 1에 나타낸 바와 같은 하기 조성을 갖는다:

표 1

	Wt.%	Mol.%
에탄	3.3	5.1
에틸렌	0.7	1.2
프로판	14.5	15.3
프로필렌	42.5	46.8
이소부탄	12.9	10.3
n-부탄	3.3	2.6
부텐	22.1	18.32
펜탄	0.7	0.4

[0113]

[0114] 알킬화 및/또는 트랜스알킬화 조건

[0115] 하나 이상의 실시양태에서, 본 발명의 알킬화 및/또는 트랜스알킬화 공정은 유기 반응물, 즉, 알킬화 가능한 방향족 화합물 및 알킬화제가 적합한 알킬화 또는 트랜스알킬화 반응 구역에서 알킬화 또는 트랜스알킬화 촉매 또는 가드층 물질과 접촉하도록 수행된다. 유사하게, 본 발명의 탄화수소 스트림으로부터 불순물을 제거하는 방법은, 유기 반응물, 즉, 하나 이상의 탄화수소 및 원치 않는 불순물을 포함하는 공급 스트림이 적합한 가드층 구역에서 가드층 물질과 접촉하도록 수행된다. 이러한 반응 또는 가드층 구역은 예를 들어, 효과적이고 적합한 알킬화 및/또는 트랜스알킬화 조건 또는 처리 조건 하에서 알킬화 및/또는 트랜스알킬화 촉매 및/또는 가드층 물질의 고정층을 함유하는 유동 반응기일 수 있다.

[0116] 이러한 알킬화 조건은 다음 중 적어도 하나를 함유하거나 포함할 수 있다: 약 10°C 내지 약 400°C, 또는 약 10°C 내지 약 200°C, 또는 약 150°C 내지 약 300°C의 온도, 최대 약 25000 kPa, 또는 최대 약 20000 kPa, 또는 약 100 kPa 내지 약 7000 kPa, 또는 약 689 kPa 내지 약 4601 kPa의 압력, 알킬화 가능한 방향족 화합물 대 알킬화제의 몰비 약 0.1:1 내지 약 50:1, 바람직하게는 약 0.5:1 내지 10:1, 및 공급물 중량 시공간 속도(WHSV) 약 0.1 hr⁻¹ 내지 약 100 hr⁻¹, 또는 약 0.5 hr⁻¹ 내지 50 hr⁻¹, 또는 약 10 hr⁻¹ 내지 약 100 hr⁻¹.

[0117] 반응물은 기상 또는 액상 또는 적어도 부분적으로 액상일 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 반응물은 순수하거나, 즉 다른 물질과의 의도적인 혼합 또는 희석이 없거나, 또는 예를 들어 수소 또는 질소와 같은 캐리어 가스 또는 희석제를 포함할 수 있다.

[0118] 벤젠이 에틸렌으로 알킬화되어 에틸벤젠을 생성하는 경우, 알킬화 반응은 약 150°C 내지 300°C, 또는 약 200°C 내지 260°C의 온도, 최대 약 20000 kPa, 바람직하게는 약 200 kPa 내지 약 5600 kPa의 압력, 약 0.1 hr⁻¹ 내지 약 50 hr⁻¹, 또는 약 1 hr⁻¹ 내지 약 10 hr⁻¹의 WHSV(에틸렌 공급물 기준), 및 알킬화 반응기에서 벤젠 대 에틸렌

의 몰비 1:1 내지 30:1, 바람직하게는 약 1:1 내지 10:1을 포함하는 적어도 부분적으로 액상인 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0119] 벤젠이 프로필렌으로 알킬화되어 쿠멘을 생성하는 경우, 반응은 약 250°C 이하, 바람직하게는 약 10°C 내지 약 200°C의 온도; 약 25000 kPa 이하, 바람직하게는 약 100 kPa 내지 약 3000 kPa의 압력; 및 에틸렌 공급물을 기준으로 약 1 hr⁻¹ 내지 약 250 hr⁻¹, 바람직하게는 5 hr⁻¹ 내지 50 hr⁻¹, 바람직하게는 약 5 hr⁻¹ 내지 약 10 hr⁻¹의 WHSV를 포함하는 적어도 부분적으로 액상인 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0120] 이러한 트랜스알킬화 조건은 약 100°C 내지 약 300°C, 또는 약 100°C 내지 약 275°C의 온도, 약 200 kPa 내지 600 kPa, 또는 약 200 kPa 내지 약 500 kPa의 압력, 총 공급물을 기준으로 약 0.5 hr⁻¹ 내지 약 100 hr⁻¹의 중량 시공간 속도(WHSV), 및 방향족/폴리알킬화 방향족 화합물 중량비 1:1 내지 6:1 중 적어도 하나를 함유하거나 포함할 수 있다.

[0121] 폴리알킬화 방향족 화합물이 폴리에틸벤젠이고 벤젠과 반응하여 에틸벤젠을 생성하는 경우, 트랜스알킬화 조건은 약 220°C 내지 약 260°C의 온도, 약 300 kPa 내지 약 400 kPa의 압력, 총 공급물을 기준으로 중량 시공간 속도 2 내지 6 및 벤젠/PEB 중량비 2:1 내지 6:1을 함유하거나 포함한다.

[0122] 폴리알킬화 방향족 화합물이 폴리이소프로필벤젠(PIPB)이고 벤젠과 반응하여 쿠멘을 생성하는 경우, 트랜스알킬화 조건은 약 100°C 내지 약 200°C의 온도, 약 300 kPa 내지 약 400 kPa의 압력, 총 공급물을 기준으로 중량 시공간 속도 1 내지 10 및 벤젠/PIPB 중량비 1:1 내지 6:1을 함유하거나 포함한다.

[0123] 실시예

[0124] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 보다 구체적으로 설명될 것이다. 첨부된 청구 범위의 범주 내에서 다수의 수정 및 변형이 가능하며, 본 발명은 본 명세서에서 구체적으로 설명된 것과 다르게 실시될 수 있음을 이해해야한다.

[0125] 실현

[0126] 표면적

[0127] 여기서 물질 또는 촉매 조성물의 표면적은 ASTM 방법 D4284에 따라 수행된 수은 침입 시험에 의해 결정되었다.

[0128] 실시예 1: 알루미늄 결합된 MWW 골격 촉매 조성물의 합성

[0129] 하소된 건중량 기준으로, 팔십(80)부의 MCM-49 결정(MWW 골격 물질)을 20부의 슈도베마이트 알루미늄과 배합하거나, 또는 하소된 건중량 기준으로, 65부의 MCM-49 결정을 35부의 슈도베마이트 알루미늄과 배합했다. 슈도베마이트 알루미늄 공급원은 하기와 같다: Honeywell UOP로부터 입수 가능한 VERSAL-300TM; Sasol North America Inc.로부터 입수 가능한 PURAL SBTM 및 PURAL SB-1TM; Honeywell UOP로부터 입수 가능한 CATAPAL C1TM; 및 PIDC로부터 입수 가능한 ALUMAX PB950TM. MCM-49 결정 및 슈도베마이트 알루미늄 건조 분말을 밀러 또는 믹서에 넣고 약 10 내지 30분 동안 혼합하였다. 혼합 공정 동안 MCM-49 결정 및 알루미늄에 충분한 물을 첨가하여 압출 가능한 페이스트를 제조하였다. 압출 가능한 페이스트는 압출기를 사용하여 1/20 인치의 4엽 압출물로 형성되었다. 압출 후, 1/20 인치의 4엽 압출물을 250°F(121°C) 내지 325°F(163°C) 범위의 온도에서 건조시켰다. 건조 후, 건조된 압출물을 유동 질소 하에 1000°F(538°C)로 가열하였다. 이후, 압출물을 주위 온도로 냉각시키고 포화 공기 또는 스팀으로 가습하였다. 가습 후, 압출물을 0.5 N 내지 1 N의 질산암모늄 용액으로 이온 교환시켰다. 질산암모늄 용액 이온 교환을 반복하였다. 이후, 질산암모늄 교환된 압출물을 탈이온수로 세척하여 공기 중에서의 하소 전에 잔류 질산염을 제거하였다. 습윤 압출물을 세척한 후 건조시켰다. 이후, 건조된 압출물을 질소/공기 혼합물에서 1000°F(538°C)의 온도로 하소시켜 알루미늄 결합된 MWW 골격 촉매 조성물을 형성하였다.

[0130] 실시예 2: 실리카 결합된 촉매 조성물의 합성

[0131] 하소된 건중량을 기준으로, 팔십(80)부의 MCM-49 결정을 10부의 콜로이드성 실리카 또는 10부의 침강 실리카와 배합하였다. 콜로이드성 실리카 공급원은 Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 LUDOXTM 실리카, SiO₂였다. 침강 실리카 공급원은 EvonikTM으로부터 입수 가능한 ULTRASILTM이었다. MCM-49 및 실리카를 밀러 또는 믹서에 넣고 약 5 내지 30분 동안 혼합하였다. 혼합 공정 동안 MCM-49 및 알루미늄에 충분한 물을 첨가하여 압출 가능한 페이스트

트를 제조하였다. 압출 가능한 페이스트는 압출기를 사용하여 1/20 인치의 4엽 압출물로 형성되었다. 압출 후, 1/20 인치의 4엽 압출물을 250°F(121°C) 내지 325°F(163°C) 범위의 온도에서 건조시켰다. 건조 후, 건조된 압출물을 유동 질소 하에 1000°F(538°C)로 가열하였다. 이후, 압출물을 주위 온도로 냉각시키고 포화 공기 또는 스팀으로 가습하였다. 가습 후, 압출물을 0.5 내지 1 N의 질산암모늄 용액으로 이온 교환시켰다. 질산암모늄 용액 이온 교환을 반복하였다. 이후, 질산암모늄 교환된 압출물을 탈이온수로 세척하여 공기 중에서의 하소 전에 잔류 질산염을 제거하였다. 습윤 압출물을 세척한 후 건조시켰다. 이후, 건조된 압출물을 질소/공기 혼합물에서 1000°F(538°C)의 온도로 하소시켜 실리카 결합된 촉매 조성물을 형성하였다.

[0132] 실시예 3: 비정질 실리카-알루미나 결합된 촉매의 합성

[0133] 하소된 건조량을 기준으로, 팔십(80)부의 MCM-49 결정을 20부의 비정질 침강 실리카-알루미나와 배합하였다. 비정질의 침강 실리카-알루미나의 공급원은 Sasol North America, Inc.에서 입수 가능한 SIRAL-20™ 및 SIRAL-95™ 이었다. MCM-49 및 실리카-알루미나를 밀러 또는 믹서에 넣고 약 5 내지 30분 동안 혼합하였다. 혼합 공정 동안 MCM-49 및 알루미나에 충분한 물을 첨가하여 압출 가능한 페이스트를 제조하였다. 압출 가능한 페이스트는 압출기를 사용하여 1/20 인치의 4엽 압출물로 형성되었다. 압출 후, 1/20 인치의 4엽 압출물을 250°F(121°C) 내지 325°F(163°C) 범위의 온도에서 건조시켰다. 건조 후, 건조된 압출물을 유동 질소 하에 1000°F(538°C)로 가열하였다. 이후, 압출물을 주위 온도로 냉각시키고 포화 공기 또는 스팀으로 가습하였다. 가습 후, 압출물을 0.5 내지 1 N의 질산암모늄 용액으로 이온 교환시켰다. 질산암모늄 용액 이온 교환을 반복하였다. 이후, 질산암모늄 교환된 압출물을 탈이온수로 세척하여 공기 중에서의 하소 전에 잔류 질산염을 제거하였다. 습윤 압출물을 세척한 후 건조시켰다. 이후, 건조된 압출물을 질소/공기 혼합물에서 1000°F(538°C)의 온도로 하소시켜 비정질 실리카-알루미나 결합된 촉매 조성물을 형성하였다.

[0134] 실시예 4 내지 13: 성능 평가

[0135] 실시예 1 내지 3의 각 촉매 조성물의 방향족 알킬화에 대한 활성 및 선택성은 쿠멘 알킬화 시험에 의해 결정되었다. 쿠멘 알킬화 시험은 건조된 촉매 조성물의 샘플을 벤젠과 함께 배치 반응기에 로딩하는 것으로 이루어진다. 이후, 반응기를 266°F(130°C)로 가열한 다음, 300 psig의 불활성 가스 압력 하에서 프로필렌을 첨가하였다. 시험 기간 동안 샘플을 주기적으로 제거하고 가스 크로마토그래피로 분석하여 프로필렌에 의한 벤젠 알킬화의 활성 및 선택성을 결정하였다. 촉매의 촉매 활성은 시간의 함수로서 벤젠 및 프로필렌의 전환을 모니터링하고 cc gmol⁻¹ hr⁻¹ 단위의 속도 상수의 10³배인 속도 상수, k를 결정함으로써 평가되었다. 촉매의 디소프로필벤젠(DIPB)에 대한 선택성은 DIPB 대 쿠멘(이소프로필벤젠) 생성의 비를 계산함으로써 결정되었다. 따라서, DIPB에 대한 보다 낮은 선택성은 보다 적은 양의 DIPB를 생성하는 보다 높은 단일-선택성 알킬화 촉매를 나타낸다. 이러한 촉매 활성 및 선택성 데이터는 80/20 VERSAL-300™ Al₂O₃/MCM-49 데이터를 기초로 정규화되었다.

[0136] 하기 표 2A 및 2B는 PURAL SB-1™과 결합된 MWW 골격 물질(MCM-49)로 구성된 촉매 조성물이 슈도베마이트 알루미나뿐만 아니라 비정질 실리카 및 비정질 침강 실리카-알루미나 바인더가 결합된 MWW 골격 물질의 다른 촉매 조성물 둘 다에 비해 쿠멘 알킬화에 대해 가장 높은 단일-선택성을 갖는다는 것을 보여준다. SIRAL-95™ (95% Si 및 5% Al을 포함함)가 결합된 MWW 골격 물질(MCM-49)로 구성된 촉매 조성물은 DIPB 대 쿠멘(이소프로필벤젠) 비의 보다 높은 비율로 표시되는 바와 같이 쿠멘에 대한 현저히 더 낮은 단일-선택성을 갖는다. 또한, 결정 대 바인더 비율을 80/20에서 65/35로 줄이면 VERSAL-300™ 및 PURAL SB-1™ 슈도베마이트 알루미나 둘 다에 대한 프로필렌 알킬화의 단일-선택성을 증가시켰다.

표 2A

예	바인더 유형	MCM-49 결정: 바인더 비	정규화된 속도 상수, k	정규화된 DIPB/IPB 선택성
5	VERSAL-300™ (Al ₂ O ₃)	65/35	1.0	1.0
6	ALUMAX PB950™ (Al ₂ O ₃)	65/35	0.32	0.85
10	PURAL SB-1™ (Al ₂ O ₃)	65/35	0.95	0.79

[0137]

표 2B

예	바인더 유형	MCM-49 결정: 바인더 비 (중량 기준)	정규화된 속도 상수, k	정규화된 DIPB/IPB 선택성
4	VERSAL-300™ (Al ₂ O ₃)	80/20	1.0	1.0
7	CATAPAL C1™ (Al ₂ O ₃)	80/20	1.60	0.95
8	PURAL SB™ (Al ₂ O ₃)	80/20	1.35	0.90
9	PURAL SB-1™ Al ₂ O ₃	80/20	1.03	0.83
11	SIRAL-20™ (20%Si/80%Al)	80/20	1.38	0.85
12	SIRAL-95™ (95%Si/5%Al)	80/20	1.15	1.40
13	ULTRASIL™ 또는 LUDOX™ (SiO ₂)	80/20	1.81	1.50

[0138]

[0139]

실시예 14: 바인더 물리적 성질

[0140]

앞서 논의된 PURAL SB-1™ 및 CATAPAL C1™ 알루미늄의 전형적인 물리적 특성은 하기 표 3에 제시되어있다. PURAL SB-1™ 및 CATAPAL C1™은 VERSAL-300™ 바인더보다 입자 크기가 크고 표면적이 더 작다. 또한, PURAL SB-1™ 및 CATAPAL C1™ 알루미늄의 보다 큰 입자 크기는 모노알킬화 생성물에 대한 보다 높은 선택성을 갖는다 (표 2A 및 2B에서 더 낮은 정규화된 DIPB 선택성 값에 의해 입증됨). 이론에 구속되지 않으면서, 보다 작은 표면적, 큰 입자 크기, 보다 작은 공극 부피의 조합은 모두 모노알킬화 생성물에 대한 확산 길이의 감소에 기여하여 원치 않는 중질 생성물로의 후속 알킬화 없이 압출물 공극으로부터 이들이 제거될 수 있도록 하는 것으로 생각된다.

표 3

	VERSAL-300™ Al ₂ O ₃	PURAL SB-1™ Al ₂ O ₃	CATAPAL C1™ Al ₂ O ₃	ALUMAX PB950™ Al ₂ O ₃
표면적 (m ² /g)*	300	250	230	250
입자 크기 d ₅₀ (μm)	20	45	60	10
공극 부피 (cc/g)	1	0.5	0.5	0.4

* 550°C에서 3시간 동안 활성화 후

[0141]

[0142]

실시예 15: 수은 침입 평가

[0143]

실시예 1 내지 3의 각각의 촉매 조성물의 공극 크기, 공극 부피 및 표면적은 ASTM 방법 D4284에 따라 수행된 수은 침입 시험에 의해 결정되었다. 이 데이터는 80/20 MCM-49/VERSAL-300™ Al₂O₃ 데이터를 기반으로 정규화되었다. 이 데이터로부터, 임계 공극 크기는 수은 압력(dV/dP)에 의해 결정된 바와 같이 공극 직경에 대한 침입 부피의 플롯의 변곡점에 의해 결정되었고 80/20 MCM-49/VERSAL-300™ Al₂O₃ 데이터에 기초하여 정규화된 하기 표 4에 기록되었다. DIPB/IPB(디이소프로필벤젠/이소프로필벤젠(쿠멘)) 선택성의 함수로서 정규화된 임계 공극 직경은 슈도베마이트 알루미늄 결정된 MWW 골격(즉, MCM-49) 촉매 조성물에 대해 도면에 도시되어있다. 알킬화 단일-선택성의 증가가 임계 공극 직경의 감소와 상관됨에 따라 명확하고 예상치 못한 경향이 발견되었다.

표 4

상세	정규화된 임계 공극 직경	정규화된 총 침입 부피	정규화된 총 표면적	정규화된 DIPB/IPB 선택성
65/35 MCM-49/ PURAL SB-1™	0.53	0.79	1.24	0.73
65/35 MCM-49/ PURAL SB-1™	0.44	0.72	1.22	0.68
80/20 MCM-49/ PURAL SB-1™	0.91	1.10	1.04	0.80
80/20 MCM-49/ VERSAL-300™	1.16	1.05	1.69	0.97
80/20 MCM-49/ VERSAL-300™	1	1	1	1
95/5 MCM-49/ VERSAL-300™	1.22	0.86	0.62	1.03

[0144]

[0145]

실시예 16: 촉매 시스템

[0146]

본 발명의 촉매 조성물은 하나 이상의 상이한 촉매와 함께 촉매 시스템에 배치될 수 있다. 예언적 예에서, 본

발명의 촉매 조성물이 제2 촉매 조성물과 비교하여 모노알킬화 방향족 화합물에 대해 보다 높은 선택성(즉, 원치 않는 폴리알킬화 방향족 화합물에 대한 보다 낮은 선택성)을 갖지만 보다 낮은 촉매 활성을 갖는 제1 촉매로서 배치되는 촉매 시스템이 고려되었다. 제2 촉매 조성물은 제1 촉매 조성물의 하부에 위치하고 이와 유체 연통되어있다.

- [0147] 이러한 예에서, 촉매 시스템은 상부에 제1 촉매 조성물의 50% 및 촉매층의 하부에 제2 촉매 조성물의 50%를 함유하는 촉매층으로 구성된다. 제1 및 제2 촉매 조성물은 스크린으로 분할될 수 있다. 촉매층의 상부는 촉매층의 하부의 위에 그리고 이와 유체 연통되어 배치된다. 제1 촉매 조성물은 본 발명의 실시예 7 내지 11의 촉매 조성물 중 어느 하나일 수 있으며, 예를 들어 65 중량%의 제올라이트 함량 및 예를 들어 35 중량%의 바인더 함량을 가질 수 있다. 제2 촉매 조성물은 비교예 4의 촉매 조성물일 수 있으며, 예를 들어 80 중량%의 제올라이트 함량 및 예를 들어 20 중량%의 바인더 함량을 가질 수 있다. 제1 및 제2 촉매 조성물은 알루미늄 바인더를 갖는 것이 바람직하다. 제1 촉매 조성물 및/또는 상이한 제2 촉매 조성물 중의 제올라이트는 BEA*, FAU, MOR, MWW 및 이들의 2 이상의 혼합물을 포함하는 골격 구조를 갖는다.
- [0148] 알킬화제, 프로필렌 및 알킬화 가능한 방향족 화합물, 벤젠은 촉매층의 상부에 제공되며, 여기서 미반응 알킬화제 및 알킬화 가능한 방향족 화합물과 함께 모노알킬화 및 폴리알킬화 방향족 화합물을 포함하는 유출물을 생성하기 위해 먼저 보다 선택적인 제1 촉매 조성물과 접촉된다. 폴리알킬화 방향족 화합물(DiPB/쿠멘)에 대한 상대적인 선택성은 약 20%이며, 알킬화제의 99% 전환율은 중량 시공간 속도(WHSV)가 약 1 hr^{-1} 인 층의 약 82%에서 달성된다.
- [0149] 이후, 이 유출물을 촉매층의 하부에 제공한 다음, 보다 활성인 제2 촉매 조성물과 접촉시켜 추가의 모노알킬화 및 폴리알킬화 방향족 화합물과 미반응 알킬화 가능한 방향족 화합물을 포함하고 본질적으로 알킬화제가 없는 최종 유출물을 생성한다.
- [0150] 하부가 단독으로 작동된다면, 폴리알킬화 방향족 화합물(DiPB/쿠멘)에 대한 상대적인 선택성은 약 28%일 것이고, 나머지 알킬화제의 99% 전환은 중량 시공간 속도(WHSV)가 약 2.5 hr^{-1} 인 층의 약 40%에서 달성될 것이다.
- [0151] 알 수 있는 바와 같이, 이 촉매 시스템은 탑층 단독과 비교하여 WHSV에 의해 측정시 처리량의 수반되는 증가(약 1 hr^{-1} 에서 약 2.5 hr^{-1})와 함께 선택성의 개선을 가능하게한다.
- [0152] 소정의 실시양태 및 특징은 일련의 수치 상한 및 일련의 수치 하한을 사용하여 설명되었다. 달리 지시되지 않는 한 임의의 하한에서 상한까지의 범위가 고려된다는 것을 이해해야한다. 특정 하한, 상한 및 범위는 아래의 하나 이상의 청구항에 나타나 있다. 모든 수치는 당업자에게 예상되는 실험 오차 및 편차를 고려한다.
- [0153] 다양한 용어가 앞서 정의되었다. 청구항에 사용된 용어가 앞서 정의되지 않은 한, 관련 기술 분야의 사람들은 적어도 하나의 인쇄된 출판물 또는 발행된 특허에 반영된 바와 같이 그 용어를 제공한 가장 넓은 정의를 제공해야 한다. 또한, 본 출원에 인용된 모든 특허, 시험 절차 및 기타 문서는 이러한 개시 내용이 본 출원과 모순되지 않는 범위 및 그러한 포함이 허용되는 모든 관할권 내에서 인용에 의해 완전히 포함된다.
- [0154] 본 개시 내용의 상기 설명은 본 개시 내용을 예시하고 기술한다. 또한, 본 개시 내용은 단지 바람직한 실시양태를 제시하고 설명하지만, 위에서 언급한 바와 같이, 본 개시 내용은 다양한 다른 조합, 수정 및 환경에서 사용될 수 있고 본 발명의 범위 내에서 변경 또는 수정될 수 있고, 본 명세서에 표현된 개념의 범위는 상기 교시 및/또는 관련 분야의 기술 또는 지식에 상응한다.

도면

도면1

