



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월08일  
(11) 등록번호 10-1063517  
(24) 등록일자 2011년09월01일

(51) Int. Cl.  
C07C 7/10 (2006.01) C07C 15/00 (2006.01)  
C07C 2/70 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2005-7016957  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년03월10일  
심사청구일자 2008년12월29일  
(85) 번역문제출일자 2005년09월09일  
(65) 공개번호 10-2006-0024765  
(43) 공개일자 2006년03월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/IB2004/000653  
(87) 국제공개번호 WO 2004/080926  
국제공개일자 2004년09월23일  
(30) 우선권주장  
2003/1937 2003년03월10일 남아프리카(ZA)  
(뒤편에 계속)  
(56) 선행기술조사문헌  
W02001064610 A1  
W02002031085 A2  
전체 청구항 수 : 총 26 항

(73) 특허권자  
사솔 테크놀로지 (프로프라이어터리) 리미티드  
남아프리카공화국 요하네스버그 2196 로즈뱅크 스  
터디 애비뉴 1  
(72) 발명자  
그리저 이반  
남아프리카 선도우너 2162 스피카 로드 바르셀로  
나 II 86  
술츠 안 헨드릭  
남아프리카 파크뷰 2193 셀킬크 35  
(뒤편에 계속)  
(74) 대리인  
박장원

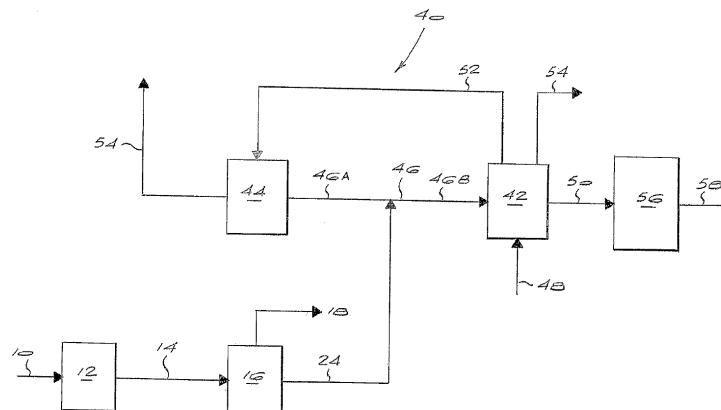
심사관 : 방성철

(54) 선형 알킬 벤젠의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 저온 피셔-트롭쉬 반응으로부터 올레핀, 파라핀 및 산소 함유 물질을 함유하는 탄화수소 축합체를 얻는 공정과, a) 상기 탄화수소 축합체로부터 목적하는 탄소수 분포를 분획하여, 피셔-트롭쉬 반응 생성물인 탄화수소 축합체 유동류 분획을 형성하는 공정과, b) 공정 a)의 탄화수소 축합체 유동류 분획으로부터 산소 함유 물질을 추출하여, 올레핀과 파라핀을 함유하는 유동류를 형성하는 공정과, c) 공정 b)의 올레핀과 파라핀을 함유하는 유동류를 공정 g)의 원료 유동류와 혼합하여 혼합 유동류를 형성하는 공정과, d) 알킬화 반응기에서 적절한 알킬화 촉매의 존재하에 공정 c)의 혼합 유동류 중의 올레핀을 벤젠을 사용하여 알킬화하는 공정과, e) 알킬화 반응기로부터 선형 알킬 벤젠을 회수하는 공정과, f) 알킬화 반응기로부터 미반응 파라핀을 회수하는 공정과, g) 적절한 탈수소화 촉매의 존재하에 미반응 파라핀을 탈수소화하여 올레핀과 파라핀을 함유하는 원료 유동류를 형성하는 공정과, h) 공정 g)의 올레핀과 파라핀을 함유하는 원료 유동류를 공정 c)로 보내는 공정을 포함하는 선형 알킬 벤젠의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도



(72) 발명자

**데 웨트 요한 피터**

남아프리카 반데르비일파크 1911 베토벤 스트리트 65

**데스메트, 미케, 안**

남아프리카 벨테브레덴파크 1709 샌트키아트 에비뉴 4

**안센 빌렐미나**

남아프리카 1911 반데르비일파크 모차르트 스트리트 데오 볼렌테14

**야콥손 파울**

남아프리카 사술버그 9570 툰 반 데르 히베르 스트리트 사수라이코트 14

**단쿠아트 루이스 파블로 피델**

남아프리카 발파크 1948 롬바르트 스트리트 20

(30) 우선권주장

2003/1938 2003년03월10일 남아프리카(ZA)

2003/2868 2003년04월11일 남아프리카(ZA)

2003/6524 2003년08월21일 남아프리카(ZA)

60/453,418 2003년03월10일 미국(US)

60/453,437 2003년03월10일 미국(US)

60/462,180 2003년04월11일 미국(US)

60/496,816 2003년08월21일 미국(US)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

저온 피셔-트롭쉬 반응으로부터 올레핀, 파라핀 및 산소 함유 물질을 함유하는 탄화수소 축합체를 얻는 공정과,  
 a) 상기 탄화수소 축합체로부터 C<sub>8</sub> 내지 C<sub>16</sub> 탄소수 분포를 분획하여, 피셔-트롭쉬 반응 생성물인 탄화수소 축합체 유동류 분획을 형성하는 공정과,  
 b) 공정 a)의 탄화수소 축합체 유동류 분획으로부터 산소 함유 물질을 추출하여, 피셔-트롭쉬 반응 생성물인 올레핀과 파라핀을 함유하는 유동류를 형성하는 공정과,  
 c) 피셔-트롭쉬 반응 생성물인 공정 b)의 올레핀과 파라핀을 함유하는 유동류를 공정 g)의 원료 유동류와 혼합하여 혼합 유동류를 형성하는 공정과,  
 d) 알킬화 반응기에서 알킬화 촉매의 존재하에 공정 c)의 혼합 유동류 중의 올레핀을 벤젠을 사용하여 알킬화하는 공정과,  
 e) 알킬화 반응기로부터 선형 알킬 벤젠을 회수하는 공정과,  
 f) 알킬화 반응기로부터 미반응 파라핀을 회수하는 공정과,  
 g) 탈수소화 촉매의 존재하에 미반응 파라핀을 탈수소화하여 올레핀과 파라핀을 함유하는 원료 유동류를 형성하는 공정과,  
 h) 공정 g)의 올레핀과 파라핀을 함유하는 원료 유동류를 공정 c)로 보내는 공정을 포함하는 선형 알킬 벤젠의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 추출 공정 b)에서 올레핀 대 파라핀의 비율은 유지되는 것인 방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 저온 피셔-트롭쉬 반응은 슬러리층 반응기 내에 160℃ 내지 280℃의 온도에서 코발트 촉매하에서 수행되어, 파라핀 60 내지 80 중량%와 올레핀 10 내지 30 중량%를 함유하는 탄화수소 축합체를 생성하는 것인 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 피셔-트롭쉬 반응은 210℃ 내지 260℃의 온도에서 수행되는 것인 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 피셔-트롭쉬 반응은 코발트 촉매하에서 수행되는 것인 방법.

**청구항 6**

제3항에 있어서, 탄화수소 축합체는 25 중량% 미만의 올레핀을 함유하는 것인 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 탄화수소 축합체 내의 올레핀 중 선형 올레핀의 비율은 92%를 초과하는 것인 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 탄화수소 축합체 중의 올레핀 중 선형 올레핀의 비율은 95%를 초과하는 것인 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 탄화수소 축합체 중의 파라핀 중 선형 파라핀의 비율은 92%를 초과하는 것인 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 공정 a)에서의 탄화수소 축합체 생성물은 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>13</sub> 범위로 분획되는 것인 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 탄화수소 생성물 분획은 올레핀 10 내지 30 중량%를 함유하고, 이 올레핀 중 선형 올레핀의 비율은 92%를 초과하는 것인 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 공정 b)에서의 산소 함유 물질은 증류법, 탈수법 또는 액체-액체 추출법에 의하여 추출되는 것인 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 산소 함유 물질은 액체-액체 추출법에 의하여 추출되는 것인 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 액체-액체 추출법에서 경질 용매가 사용되는 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 경질 용매는 메탄올과 물의 혼합물인 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 산소 함유 물질 추출법은 추출 컬럼 중에서 용매로서 메탄올과 물의 혼합물을 사용하여 수행하는 액체-액체 추출법이고, 이 액체-액체 추출법으로부터의 추출물은 용매 회수 컬럼에 이송하고, 용매 회수 컬럼으로부터의 메탄올, 올레핀 및 파라핀을 함유하는 탐정부 생성물은 추출 컬럼에 재순환시킴으로써, 올레핀과 파라핀의 총회수율을 향상시키는 것인 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 용매 회수 컬럼으로부터의 탐정부 생성물은 추출 컬럼에 재순환되는 것인 방법.

**청구항 18**

제15항에 있어서, 용매의 수분 함량은 3 중량% 초과인 것인 방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 용매의 수분 함량은 5 내지 15 중량%인 것인 방법.

**청구항 20**

제16항에 있어서, 추출 컬럼으로부터의 라피네이트는 스트리퍼 컬럼에 이송하고, 올레핀 및 파라핀 90중량% 초과와, 산소 함유 물질 0.2 중량% 미만을 함유하는 스트리퍼 컬럼으로부터의 탄화수소 원료 유동류는 탐정부 생성물로서 나오는 것인 방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 탄화수소 원료 유동류는 0.02 중량% 미만의 산소 함유 물질을 함유하는 것인 방법.

**청구항 22**

제1항에 있어서, 추출 공정 b) 전반에 걸쳐 탄화수소 원료 유동류 중의 올레핀과 파라핀의 회수율은 70% 초과인 것인 방법.

**청구항 23**

제22항에 있어서, 탄화수소 원료 유동류 중의 올레핀과 파라핀의 회수율은 80% 초과인 것인 방법.

**청구항 24**

제1항에 있어서, 공정 a)의 탄화수소 축합체 유동류 분획의 올레핀/파라핀 비율은 추출 공정 b)의 전반에 걸쳐 유지되는 것인 방법.

**청구항 25**

제1항에 있어서, 공정 g)에서 탈수소화 반응은 10 내지 15%의 전환율로 수행되는 것인 방법.

**청구항 26**

제25항에 있어서, 공정 b)로부터의 탄화수소 축합체 분획의 올레핀 농도는 10 내지 30 중량%이고, 공정 g)로부터의 원료 유동류의 올레핀 농도는 10 내지 15 중량%이며, 공정 c)의 혼합 유동류의 올레핀 농도는 12.5 내지 22.5 중량%인 것인 방법.

**청구항 27**

삭제

**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

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 선형 알킬 벤젠의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 알킬 벤젠 술포네이트와 같은 알킬 벤젠 유도체는 특히 세정제 및 계면 활성제 제품으로서 사용된다. 환경 관련 규제 법률은 이러한 제품이 생분해성이어야 할 것을 요한다. 생분해성이기 위해서는 알킬쇄가 선형, 즉 분지(分枝)가 거의 없거나 또는 아예 없거나, 4급 탄소가 적은 것이 중요하다고 잘 알려져 있다.

[0003] 선형 알킬 벤젠의 공지의 제조 방법에서는, 존재할 수 있는 황, 질소 및 산소 오염물 등의 오염물을 제거하기 위하여, 탄화수소 유동류(流動流)를 수소화시킨다. 수소화는 유동류 중의 올레핀도 역시 파라핀으로 전환시킨다. 수소화 반응에 이어서, 생성되는 파라핀 유동류는 다양한 탄소 범위로 분획된다. 예를 들어, C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub> 범위의 분지형 파라핀을 포함하는 탄소 범위는 분자체를 통과한다. 분지형 파라핀은 라피네이트 유동류로서 제거되는 반면, 선형 파라핀은 탈수소화 반응기를 거쳐 올레핀/파라핀 혼합물을 형성한다. 이어서, 이 혼합물은 알킬화 공정에 공급되고 벤젠과 반응하여 선형 알킬 벤젠 (LAB)을 형성한다. 이 때, 이 선형 알킬 벤젠은 술포화하여 선형 알킬 벤젠 술포네이트 (LAS)를 형성한다. 이러한 방법의 문제점은 파라핀계 출발 물질의 비용이 비교적 높다는 점과, 케로센 (kerosene) 공급 원료로부터 선형 파라핀을 제조하는 것에 관련된 비용이 높다는 점이다.

[0004] 캘리포니아 리서치 코오퍼레이션 명의의 영국 특허 제669,313호는 알킬 벤젠 제조시 공급 원료로서 피셔-트롭쉬법 (Fischer-Tropsch process)으로부터 나오는 탄화수소 축합체를 사용하는 것을 개시하고 있다. 이 문헌은 탄화수소 축합체의 생성을 위해 약 300°C 이상의 온도에서 일어나는 "고온" 피셔-트롭쉬 반응에만 한정하고 있다. 고온 피셔-트롭쉬법은 탄화수소 축합체가 보통 약 70% 정도의 대역에서 고농도의 올레핀을 함유하고 있기 때문에, 적합한 것으로 밝혀졌다. 이 문헌에서 개시하고 있는 탄화수소 축합체를 제조하기 위한 피셔-트롭쉬법의 양호한 촉매는 철 함유 촉매이다. 이 문헌에서는 생성된 피셔-트롭쉬 공급 원료가 이 피셔-트롭쉬 공급 원료 중에 함유되어 있는 카보닐, 즉 산소 함유 물질에 의하여 발생하는 악취 및 습윤 때문에 저품질의 선형 알킬 벤젠을 생성시키는 것으로 기재하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 양호한 방법은 보호층 (guard bed) 내에서 활성탄과 실리카 겔을 사용하여 피셔-트롭쉬 공급 원료로부터 카보닐 화합물을 흡착하는 방법이다. 이 공정은 저

농도의 산소 함유 물질을 함유한 공급 원료에 대해서만 순조롭게 일어난다. 또한, 이 문헌의 실시예에서는, 올레핀 회수율이 25% 미만으로서, 즉 올레핀 함량은 보존되지 않는다.

[0005] 아틀란틱 리치필드 컴퍼니 명의의 미국 특허 제3,674,885호는 피셔-트롭쉬 반응기로부터 얻은 파라핀/올레핀 혼합물은 고온에서 알킬화를 수행함으로써, 염소화 파라핀과 함께 알킬화시킬 수 있다는 것을 보여주려는 것이다. 새로 공급되는 피셔-트롭쉬 원료는 염소화 파라핀과 혼합되어 알킬화 반응기에 투입되고, 미반응 파라핀은 분리되어 염소화에 의한 부분적인 활성화 후, 알킬화에 앞서 새로 공급되는 피셔-트롭쉬계 원료와 혼합된다. 도데칸과 도데센의 합성 혼합물은 피셔-트롭쉬 공급 원료를 대표하는 것으로서 실시예에서 사용되고 있다. 이 문헌은 알킬화하는 데에 피셔-트롭쉬 공급 원료를 사용하려고 하는 경우 직면하는 문제점을 인식하지 못하고 있으며, 본 발명과 관련되는 것으로는 생각되지 않는다.

**발명의 상세한 설명**

[0006] **본 발명의 요약**

[0007] 본 발명의 제1의 관점에 따르면, 본 발명은 저온 피셔-트롭쉬 반응으로부터 올레핀, 파라핀 및 산소 함유 물질을 함유하는 탄화수소 축합체를 얻는 공정과,

[0008] a) 상기 탄화수소 축합체로부터 목적하는 탄소수 분포를 분획하여, 피셔-트롭쉬 반응 생성물인 탄화수소 축합체 유동류 분획을 형성하는 공정과,

[0009] b) 공정 a)의 탄화수소 축합체 유동류 분획 중의 올레핀/파라핀 비율을 유지하면서, 상기 탄화수소 축합체 유동류 분획으로부터 산소 함유 물질을 추출하여, 피셔-트롭쉬 반응 생성물인 올레핀과 파라핀을 함유하는 유동류를 형성하는 공정과,

[0010] c) 피셔-트롭쉬 반응 생성물인 공정 b)의 올레핀과 파라핀을 함유하는 유동류를 공정 g)의 원료 유동류와 혼합하여 혼합 유동류를 형성하는 공정과,

[0011] d) 알킬화 반응기에서 적절한 알킬화 촉매의 존재하에 공정 c)의 혼합 유동류 중의 올레핀을 벤젠을 사용하여 알킬화하는 공정과,

[0012] e) 알킬화 반응기로부터 선형 알킬 벤젠을 회수하는 공정과,

[0013] f) 알킬화 반응기로부터 미반응 파라핀을 회수하는 공정과,

[0014] g) 적절한 탈수소화 촉매의 존재하에 미반응 파라핀을 탈수소화하여 올레핀과 파라핀을 함유하는 원료 유동류를 형성하는 공정과,

[0015] h) 공정 g)의 올레핀과 파라핀을 함유하는 원료 유동류를 공정 c)로 보내는 공정을 포함하는 선형 알킬 벤젠의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 전형적으로, 저온 피셔-트롭쉬 반응은 코발트 촉매의 존재하에 슬러리층 반응기에서 160~280℃, 증기로는 210~260℃에서 수행되어, 파라핀 60~80 중량%와, 올레핀 10~30 중량%, 전형적으로 25 중량% 미만을 함유하는 탄화수소 축합체를 생성한다. 이와 같이 하여 생성한 올레핀의 선형도는 92% 초과이고, 증기로는 95% 초과이며, 이와 같이 하여 생성된 파라핀의 선형도는 92% 초과이다.

[0017] 공정 b)에 있어서, 산소 함유 물질은 증류법, 탈수법 또는 액체-액체 추출법으로 추출되고, 증기로는 액체-액체 추출법으로 추출된다. 메탄올과 물의 혼합물과 같은 경질(輕質) 용매를 상기 액체-액체 추출법에 사용하는 것이 좋다.

[0018] 본 발명의 양호한 실시 상태에 있어서, 산소 함유 물질 추출 공정은 증기로는 추출 컬럼 내에서 메탄올과 물의 혼합물을 용매로 사용하여 일으키는 액체-액체 추출 공정이다. 이 공정에 있어서, 상기 액체-액체 추출 공정에서 나오는 추출물은 용매 회수 컬럼으로 이송되고, 용매 회수 컬럼으로부터 나오는 메탄올, 올레핀 및 파라핀을 함유하는 탑저부 생성물은 추출 컬럼에 재순환되는데, 이에 의하여 올레핀과 파라핀의 총회수율이 증대된다. 용매 회수 컬럼으로부터의 탑저부 생성물 역시 추출 컬럼에 재순환된다. 상기 용매의 수분 함량은 증기로는 3 중량% 초과이고, 더 증기로는 약 5~15 중량%이다. 추출 컬럼으로부터 나오는 라피네이트는 스트리퍼 (stripper) 컬럼으로 이송되는데, 상기 스트리퍼 컬럼에는 90 중량% 초과 올레핀과 파라핀 및 일반적으로 0.2 중량% 미만, 증기로는 0.02 중량% 미만의 산소 함유 물질을 함유하는 탄화수소 원료 유동류가 탑저부 생성물로서 나온다. 탄화수소 원료 유동류 중의 올레핀과 파라핀의 양호한 회수율은 70% 초과, 더 증기로는 80% 초과이지만, 올

레핀/파라핀 비율은 적어도 실질적으로 유지된다.

- [0019] 일반적으로, 공정 g)의 탈수소화 반응은 10~15% 전환율로 수행된다.
  - [0020] 일반적으로, 공정 b)로부터 얻은 탄화수소 축합체 분획의 올레핀 농도는 10~30 중량%이고, 공정 g)로부터 얻은 원료 유동류의 올레핀 농도는 10~15 중량%이며, 공정 c)의 혼합 유동류의 올레핀 농도는 12.5~22.5 중량%가 될 것이다.
  - [0021] 본 발명은 구체적으로 선형 알킬 벤젠 제조 공정에 사용하기 위한, 저온 피셔-트롭쉬 반응으로부터 얻은 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>13</sub> 범위의 탄화수소 복합체 생성물 분획에 관한 것이며, 상기 탄화수소 축합체는 선형도가 92%를 초과하고, 일반적으로 95%를 초과하는 올레핀을 10~30 중량%, 일반적으로 25 중량% 미만 포함한다.
  - [0022] 본 발명은 또한 저온 피셔-트롭쉬 반응 생성물인 올레핀의 알킬화에 의하여 생성된 선형 알킬 벤젠 생성물에 관한 것이며, 상기 선형 알킬 벤젠 생성물의 선형도는 90% 초과, 좋기로는 93% 초과이다.
  - [0023] 본 발명의 제2의 관점에 따르면, 본 발명은 탄화수소 축합체로부터 3종의 탄화수소 분획과 피셔-트롭쉬 반응으로부터 왁스 분획 생성물을 생성하는 공정을 제공하는데, 상기 3종의 탄화수소 분획은,
  - [0024] 1) 끓는점이 25°C 초과 및 종말점이 200°C 미만인 탄화수소 분획 A와,
  - [0025] 2) 알칸, 올레핀 및 산소 함유 물질로 이루어지고 끓는점이 100~300°C 범위인 혼합물을 최소한 함유하는 탄화수소 분획 B와,
  - [0026] 3) 끓는점이 120~400°C 범위인 탄화수소 분획 C
- 이고,
- [0027] 또한 상기 방법은 다음의 공정, 즉
  - [0028] a) 피셔-트롭쉬 반응으로부터 탄화수소 축합체 유동류 또는 이들의 유도체를 분획하여, 최소한 1개는 탄화수소 분획 B인 최소 3개의 탄화수소 축합체 유동류 분획을 형성하는 공정과,
  - [0029] b) 피셔-트롭쉬 반응으로부터의 최소한 왁스 분획 생성물 유동류 또는 이의 유도체를 수소화 전환시키는 공정과,
  - [0030] c) 공정 b)의 수소화 전환된 왁스 생성물을 분획하여 최소한 수소화 전환된 경질 탄화수소 유동류와 수소화 전환된 증류물 유동류를 얻는 공정과,
  - [0031] d) 공정 a) 및 공정 c)의 생성물을 선택적으로 배합하여 탄화수소 분획 A 및 C를 얻는 공정과,
  - [0032] e) 탄화수소 분획 B를 구성하는 공정 a)의 탄화수소 축합체 유동류를 선형 알킬 벤젠의 제조 공정에 이송하는 공정을 포함한다.
- [0033] 본 방법은 공정 b)의 왁스질의 미전환 분획을 용매 추출법 또는 촉매 이성화 탈랍법 (isodewaxing)에 의한 고정도 지수 기유(基油)의 제조 공정에 이송하는 공정을 더 포함한다.
  - [0034] 일반적으로, 상기 피셔-트롭쉬 반응은 슬러리층 반응기에서 코발트 촉매의 존재하에 160~280°C, 좋기로는 210~260°C 범위의 온도에서 수행되어, 파라핀 60~80 중량%와 올레핀 10~30 중량%, 일반적으로 25 중량% 미만을 함유하는 탄화수소 축합체를 생성하는 저온 피셔-트롭쉬 반응이다.
  - [0035] 일반적으로, 상기 탄화수소 분획 A의 끓는점은 30°C 초과이고, 이의 종말점은 175°C 미만, 좋기로는 160°C 미만이다.
  - [0036] 일반적으로, 상기 탄화수소 분획 B의 끓는점은 145~255°C 범위, 좋기로는 165~240°C 범위이다.
  - [0037] 일반적으로, 탄화수소 분획 C의 끓는점은 150~380°C 범위, 더 일반적으로는 160~360°C 범위이다.
  - [0038] 공정 e)에 언급되어 있는 선형 알킬 벤젠의 제조 공정은 알킬화 반응과 촉매 탈수소화 반응을 포함한다.
  - [0039] 본 발명의 또 다른 하나의 실시 상태에 따르면, 본 발명은 탄화수소 분획 D로서, 일반적으로 끓는점이 380°C 초과, 더 일반적으로는 400°C 초과이고 모두 선형 및 이성화된 중간 분자량 내지 고분자량의 알칸을 포함하는 추



가의 탄화수소 분획 D를 제조하는 공정을 제공한다.

**[0040] 양호한 실시 상태의 설명**

**[0041]** 본 발명은 선형 알킬 벤젠의 제조시에 저온 피셔-트롭쉬 반응으로부터 얻은 탄화수소 축합체 유동류를 사용하는 것에 관한 것이다.

**[0042]** 상기 피셔-트롭쉬 반응에서는, 석탄의 가스화 또는 천연 가스의 개질로부터 얻은 합성 가스 (일산화탄소 및 수소)가 피셔-트롭쉬 촉매 표면에서 반응하여, 메탄으로부터 왁스에 이르는 탄화수소와 소량의 산소 함유 물질의 혼합물을 생성한다.

**[0043]** 저온 피셔-트롭쉬 반응에 있어서, 이 반응은 슬러리층 반응기 또는 고정층 반응기, 종기로는 슬러리층 반응기 중에서, 160~280℃ 범위, 종기로는 210~260℃ 범위의 온도, 18~50 bar, 종기로는 20~30 bar 범위의 압력에서 촉매 존재하에 일어난다. 촉매로서는 철, 코발트, 니켈 또는 루테튬을 들 수 있다. 그러나, 코발트계 촉매가 저온 반응에 좋다. 상기 코발트계 촉매는 알루미늄 지지체 표면에 고정되는 것이 보통이다.

**[0044]** 저온 피셔-트롭쉬 반응 도중, 경질 탄화수소 증기상이 중질 액체 탄화수소 생성물을 함유하는 액체상으로부터 분리된다. 중질 액체 탄화수소 생성물 (왁스 생성물)이 이 반응의 주생성물인데, 이는 예컨대 수소화 크래킹에 의하여 디젤과 나프타를 생산할 수 있다.

**[0045]** 가스 상태의 탄화수소 생성물, 미반응 합성 가스 및 물을 함유하는 경질 탄화수소 증기상은 축합되어, 수성상과 탄화수소 축합체 생성물상을 함유하는 "축합체 생성물"을 생성한다.

**[0046]** 탄화수소 축합체 생성물은 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>26</sub> 범위의 올레핀과 파라핀, 그리고 알콜, 에스테르, 알데하이드, 케톤 및 산을 비롯한 산소 함유 물질을 포함한다. 일반적으로, 탄화수소 축합체 생성물은 C<sub>8</sub> 내지 C<sub>16</sub> 범위, 종기로는 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>13</sub> 범위로 분획된다.

**[0047]** 코발트 촉매의 경우, 알파 올레핀이 대부분인 올레핀은 탄화수소 축합체 생성물 분획의 약 10~30 중량%를 차지할 뿐이다. 일반적으로, 이 생성물은 산소 함유 물질의 제거 필요성 때문에, 알킬화 반응시에 선형 알킬 벤젠의 생성에 유용한 것으로는 인정되지 않았다. 산소 함유 물질은 이 산소 함유 물질이 하향류 촉매의 활성을 손상시키기 때문에 제거할 필요가 있다. 산소 함유 물질은 유오피사 (UOP)의 데탈 (Detal) 촉매와 같은 고체 산 촉매에 특히 유해한데, 그 이유는 촉매의 수명에 부정적인 영향을 미치고, 이에 의하여 더 빈번한 촉매 교환이 필요하게 되기 때문이다. 올레핀이 탄화수소 축합체 생성물의 10~30 중량%를 차지할 뿐이지만, 선형도가 95%를 초과하는 고선형도의 올레핀은 선형 알킬 벤젠 제조용의 훌륭한 원료이며, 고선형도 선형 알킬 벤젠을 경제적인 방식으로 제조하게 해 주는 것으로 본 발명에 이르러 밝혀졌다. 탄화수소 축합체 생성물 내의 파라핀 역시 그 선형도가 매우 높다. 이들 파라핀은 알킬화 반응에서 반응하지 않으며, 탈수소화하여 알킬화 반응에 재순환시키는 고품질의 파라핀으로서 회수된다. 탈수소화 공정으로부터 얻은 반응기 생성물의 올레핀 농도는 비교적 낮고 (10~15 중량%), 이 원료 유동류와 저온 피셔-트롭쉬 반응으로부터 얻은 탄화수소 축합체를 혼합시키면, 저온 피셔-트롭쉬 반응으로부터 얻은 탄화수소 축합체 중의 올레핀 농도가 더 높기 때문에, 알킬화 반응에 제공되는 혼합 원료 중의 올레핀 농도가 증가되는데, 이로 인해 재순환 유속을 감소시켜 자본 지출과 운영 비용의 양자를 절감시키는 결과를 가져온다.

**[0048]** 본 발명의 제1의 관점의 예시의 방법으로서, 도 1을 참조하여 보면, 코발트 촉매를 이용한 저온 피셔-트롭쉬 반응으로부터 얻은 탄화수소 축합체 생성물 (10)은 올레핀 20 중량%, 파라핀 74 중량% 및 산소 함유 물질 6 중량%를 함유한다. 탄화수소 축합체 생성물 (10)은 분별 컬럼 (12)를 통과하고, 이로부터 C<sub>10</sub>~C<sub>13</sub> 컷 (14)가 분리된다. 상기 컷 (14)는 올레핀 22 중량%, 파라핀 71 중량% 및 산소 함유 물질 7 중량%를 함유한다. 상기 컷 (14)는 산소 함유 물질 (18)이 제거되어 올레핀 23 중량%, 파라핀 77 중량% 및 산소 함유 물질 0.2 중량% 미만, 종기로는 0.015 중량% 미만을 함유하는 탄화수소 원료 유동류 (24)를 생성하는 산소 함유 물질 제거 유닛 (16)으로 이송된다.

**[0049]** 전술한 바와 같이, 컷 (14) 중의 올레핀 농도는 낮다. 따라서, 올레핀 농도가 유지되는 산소 함유 물질 제거 공정을 사용하는 것이 좋다. 종래의 기술에서는, 탄화수소 유동류로부터 산소 함유 물질을 추출해내는 많은 방법이 제안되어 왔다. 이러한 제거 방법으로는 수소화법, 공비(共沸) 증류법, 추출 증류법, 증기상 탈수화법, 액체상 탈수화법, 액체-액체 추출법이 있다. 증류법, 액체-액체 추출법 및 탈수화법이 올레핀 농도를 보존하기 쉽기 때문에 좋다. 일반적으로, 유동류 (24) 중에서 요구되는 올레핀과 파라핀의 회수율은 유동류 (14) 중의 올레

핀과 파라핀 70% 초과인 반면에, 상기 올레핀/파라핀의 비율을 적어도 실질적으로 유지한다.

- [0050] 도 2를 참조하여 보면, 본 발명의 액체-액체 추출 공정은 추출 컬럼 (20)을 포함한다. 상기 (14)로서 나타낸 저온 피셔-트롭쉬 반응의 촉합체 생성물 분획은 추출 컬럼 (20)의 탑저부 또는 그 근처에서 공급되고, 메탄올과 물의 혼합물을 함유하는 용매 유동류 (21)은 추출 컬럼 (20)의 탑정부 또는 그 근처에서 공급된다. 용매 유동류 (21)은 좋기로는, 물을 5 중량% 초과, 일반적으로 6 중량% 초과로 함유한다. 용매 유동류 중의 용매 대 원료 비율은 일반적으로 1.5 미만, 보통 약 1.25 정도로 낮다.
- [0051] 올레핀 및 파라핀과 소량의 용매를 함유하는 추출 컬럼 (20)의 정부로부터의 라피네이트 (22)는 라피네이트 스트리퍼 컬럼 (23)에 도입되고, 90 중량% 초과, 보통 99 중량% 이하의 올레핀 및 파라핀과, 0.2 중량% 미만, 더 좋기로는 0.02 중량% 미만의 산소 함유 물질을 함유하는 탄화수소 생성물 유동류는 탑저부 생성물 (24)로서 나온다. 올레핀 및 파라핀 총회수율 90%를 초과하는 탑저부 생성물 (24)는 알파 올레핀 20 중량% 초과, n-파라핀 70 중량% 초과를 함유한다. 따라서, 탄화수소 생성물 (이는 선형 알킬 벤젠의 제조에 사용하기 위한 것임)의 올레핀 함량이 유지되어 있다. 주로 메탄올 (90 중량% 초과)과 저농도의 물 (5 중량% 미만) 및 올레핀/파라핀 (5 중량% 미만)을 함유하는 용매는 탑정부 생성물 (25)로서 나오고, 용매 원료 유동류 (21)에 복귀한다. 탑저부 생성물 (24)를 증기 유동류로서 회수하고자 한다면, 이는 컬럼 (20)으로부터 탑저부 증기 유동류를 취함으로써 가능하다. 이 때, 컬럼 (20)으로부터의 액체 생성물은 매우 소량의 유출 유동류로 되게 될 것이다.
- [0052] 추출물 (26)은 추출 컬럼 (20)의 탑저부로부터 회수하여 용매 회수 컬럼 (27)에 공급된다. 용매 회수 컬럼 (27)로부터의 탑정부 생성물 (29)는 메탄올 90 중량% 이상과, 올레핀 및 파라핀을 함유한다. 추출물 (26)으로부터의 올레핀과 파라핀의 60% 이하가 탑정부 생성물 (29)에 회수된다. 이어서, 상기 탑정부 생성물은 용매 유동류 (21)에 재순환된다. 탑정부 생성물 (29)의 산소 함유 물질의 함량은 추출 컬럼 (20)에서 사용되는 용매 대 공급물 비율에 따라 50 ppm 정도로 낮다. 용매 회수 컬럼 (27)로부터의 탑저부 생성물 (28)은 주로 물, 산소 함유 물질 및 올레핀/파라핀을 함유한다. 이 탑저부 생성물 (28)은 디칸터 (30)에 기울여 따를 수 있는 두 개의 액상을 형성한다. 유기상은 산소 함유 물질, 올레핀 및 파라핀 유동류 (31)이며, 이는 생성물로서 공정으로부터 나온다. 수성상은 추출 컬럼 (20)에 재순환되는 유동류 (32)이다. 이 유동류 (32)는 용매 유동류 (21)와 함께 추출 컬럼의 탑정부에 도입되거나, 컬럼 (20)의 다소 낮은 부분 중 어느 한 곳에 도입되어, 이 스트림 중에 존재하게 되는 소량의 산소 함유 물질이 라피네이트 스트림 (22) 중에 나타나는 것을 방지한다.
- [0053] 보통은, 추출 후의 용매 회수 공정에서 끓는점이 낮은 용매에 비해서 더 적은 에너지를 요하기 때문에, 액체-액체 추출법에는 끓는점이 높은 용매가 좋다. 그러나, 끓는점이 낮은 용매인 메탄올과 물의 혼합액은 용매 대 원료 비율이 낮은 경우에 효율적이기 때문에 이러한 결점이 없다 (이것은 요구되는 산소 함유 물질 추출이 너무 엄격하지 않은 경우, 1보다 낮을 수도 있다).
- [0054] 원료 중의 성분들과 물 사이에 존재하는 상이한 공비 혼합물에 대한 연구 결과, 탑정부 상부 산소 함유 물질 등을 공비시키는 일이 없이, 용매 회수 컬럼 (27)의 탑정부의 물을 증류하는 것은 역시 불가능하다는 것을 예상하게 하였다. 놀랍게도, 이는 진실이 아닌 것으로 밝혀졌다. 존재하는 다른 종류의 어떠한 물질과도 공비 혼합물을 형성하지 않는 메탄올은, 물/산소 함유 물질 공비 혼합물이 파라핀 및 올레핀과 동일한 온도에서 증류되어 버리는 것을 방지한다. 이는 추출 증류 효과 때문인 것으로 보인다. 그 밖에, 탑저부 생성물로서 산소 함유 물질을 회수하는 한편, 탑정부 파라핀과 올레핀을 증류하는 것도 가능하다. 이는 용매 회수 컬럼 (27)의 탑정부 물질 (29)가 추출 컬럼 (20)으로 재순환되기 때문에, 공정의 파라핀과 올레핀의 총회수율을 향상시키는 효과가 있는데, 이는 파라핀과 올레핀이 생성물 유동류 (24) 내에서 그 공정으로부터 벗어나도록 하게 되는 것을 의미한다.
- [0055] 그러므로, 추출 컬럼 중에서 짝용매 (counter solvent)를 사용하는 일이 없이, 올레핀과 파라핀의 총회수율이 높은 탄화수소 유동류 (24)를 얻는 것이 가능하다. 이러한 조작 방식에 있어서, 모든 메탄올과 물의 일부분 (10~50%)도 역시 탑정부 유동류 (29) 중에서 회수된다.
- [0056] 전술한 방식으로 용매 회수 컬럼을 운전할 경우, 어떤 종류의 물질이 컬럼 에서 포획될 수 있을 것이라는 것을 예상하게 된다. 이러한 물질은 축적되기 쉽고, 공정 중에 용매 회수 컬럼의 불안정한 운전의 원인이 된다. 이 경우, 상기 물질은 통상 중질(重質) 올레핀 및 파라핀이거나 경질 산소 함유 물질일 것이다. 소형의 측면 배수로가 있는 용매 회수 컬럼을 사용할 경우, 이러한 물질이 축적되는 것을 방지하여 시스템의 가동성을 향상시킬 수 있다.
- [0057] 또한, 추출 컬럼 (20)과 용매 회수 컬럼 (27)을 상이한 메탄올/물의 비율로 운전하는 것도 가능하다. 이는 추출

컬럼 (20) 내의 높은 수분 함량이 용매 대 원료 비율의 증가를 가져오기 때문이며 (용매 중의 산소 함유 물질의 감소된 용해도 때문), 한편 용매 회수 컬럼 (27) 내의 탐정부 생성물로서 파라핀과 올레핀을 전부 회수하기 위하여, 메탄올과의 배합물 형태로 추출 증류 효과를 달성하는 데에는 특정량의 물이 필요하다. 두 개의 컬럼 (20 및 27) 중의 상이한 메탄올/물의 비율은 유동류 (32) 중의 일부의 물을 유동류 (33)에 의하여 유동류 (26)으로 전환시킴으로써 가능하다.

- [0058] 메탄올 (95 중량%)과 물 (5 중량%)의 혼합물과, 용매 대 원료 비율이 1.25인 혼합물을 사용하여, 전술한 산소 함유 물질 추출 공정을 거쳐 전술한 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>13</sub>의 탄화수소 원료 유동류를 통과한 후에는, 정제된 탄화수소 원료 유동류 (24)는 올레핀 22 중량%, 파라핀 76 중량% 및 산소 함유 물질 0.02 중량% 미만을 함유한다. 추출 공정은 산소 함유 물질을 올레핀과 파라핀의 양호한 회수율로 추출할 뿐 아니라, 탄화수소 원료의 올레핀 함량 역시 유지하여 준다. 올레핀과 파라핀의 회수율은 89.9%이며, 반면 올레핀 대 파라핀의 비율은 실질적으로 유지된다. 올레핀을 함유하는 정제된 탄화수소 원료 유동류는 선형 알킬 벤젠의 제조에 특히 유용하다.
- [0059] 산소 함유 물질 제거 공정에는 산소 함유 물질의 함량을 0.015% 미만으로 더 감소시키기 위한 최종 흡착 공정이 포함될 수 있다. 상기 산소 함유 물질의 더 감소되는 양은 선택되는 알킬화계의 요건에 따라 달라지며, 0.0001% 정도로 낮은 경우도 있다.
- [0060] 도 1로 다시 돌아가 보면, 본 발명에 따라 산소 함유 물질 제거 공정 (16)으로부터의 액체 탄화수소 생성물 (24)는 숫자 (40)으로 표시된 알킬화/탈수소화 회로로 공급된다. 알킬화/탈수소화 회로 (40)은 알킬화 반응기 (42)와 탈수소화 공정 (44)를 포함한다. 알킬화 반응기 (42)의 알킬화 반응은 AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, HF 등의 프리델-크라프트 (Friedel-Crafts)형 촉매 또는 고체 산 촉매를 사용하여 수행된다. 이 경우, 유오피사 (UOP)의 데탈 (DETAL™) 고체 산 촉매 알킬화 기술이 사용된다. 일반적으로, 알킬화 반응은 100℃ 이상의 온도와 약 300 kPa (abs)의 압력에서 유오피사 (UOP)의 데탈 (DETAL™) 촉매 존재하에 일어난다 (Smith R.(1990) Linear alkylbenzene by heterogeneous catalysis. PEP Review No. 90-2-4, SRI International 참조).
- [0061] 알킬화 공정을 수행하려면 활성 증류 (촉매 증류라고 알려져 있음)를 사용하는 것도 역시 가능한데, 이 때 촉매는 증류 컬럼 내에 들어 있고, 상기 생성물이 생성되는 즉시 미반응 시약과 생성물의 분리가 일어난다. 이러한 방식으로 반응기와 생성물 정제 기능성은 단일한 단위 조작 내에 부분적으로 결합된다.
- [0062] 알킬화 후, 미반응 벤젠은 회수되고 알킬화 반응기 (42)에 재순환된다. 파라핀은 회수되어 탈수소화 공정 (44)로 도입된다. 이 경우, 유오피사 (UOP)의 파콜 (Pacol™) 탈수소화 기술이 파라핀을 활성화하는 데에 사용된다.
- [0063] 일반적으로, 탈수소화 반응은 산화알루미늄 기질 표면의 개질된 백금 촉매 존재하에서 400~500℃, 300 kPa (abs)에서 일어난다. 모노-올레핀이 디엔 및 고리화 화합물로 더 탈수소화하는 것을 제한하기 위하여, 파라핀의 올레핀으로의 전환율은 10~15%로 제한된다. 유오피사 (UOP)의 데핀법 (DEFINE™) 및 페프법 (PEP™)은 탈수소화 도중에 발생하는 파콜레이트로부터의 불필요한 부산물을 추가로 제거하는 데 사용된다. 데핀법 (DEFINE™)은 디엔을 선택적으로 탈수소화시켜 모노-올레핀으로 전환시키는 한편, 페프법 (PEP™)은 파콜레이트로부터 고리형 화합물을 제거한다.
- [0064] 알킬화/탈수소화 회로 (40)을 참조하면, 올레핀-파라핀 원료 (46)은 알킬화 반응기 (42)에 도입되고, 알킬화 반응기 (42)에는 벤젠 (48) 역시 공급된다. 올레핀 파라핀 원료 (46)으로부터의 올레핀은 알킬화 반응기 (42)에서 벤젠 (48)과 반응하여, 선형 알킬 벤젠 (50), 미반응 파라핀 (52) 및 미반응 벤젠 (54)를 생성한다. 미반응 벤젠 (54)는 알킬화 반응기에 재순환된다. 미반응 파라핀 (52)는 회수되어 탈수소화 공정 (44)에 이송되고, 파라핀 올레핀 도관 (46)에 공급되는 파라핀 올레핀 혼합물 (46A)와 수소 (54)를 생성한다.
- [0065] 알킬화 반응기 (42)에서 나오는 파라핀 (52)는 고품질로서, 실질적으로 100%로 이루어진다. 이 실시예에 있어서, 탈수소화 반응기 (44)는 12%의 파라핀 전환율로 운전되고, 탈수소화 공정 (44)에서 나오는 파라핀 올레핀 혼합물 (46A)의 올레핀 농도는 12%이고, 파라핀 농도는 88%이다. 탄화수소 생성물 (28)는 파라핀 올레핀 유동류 (46)에 중간 경로로 도입된다. 이 실시예에 있어서, 탄화수소 생성물 (24)는 올레핀 23%, 파라핀 77%를 함유하고, (46A)로부터의 파라핀과 올레핀의 혼합시에 올레핀 13.5%와, 파라핀 86.5%를 함유하는 올레핀-파라핀 원료 유동류 (46B)를 형성한다. 올레핀-파라핀 원료 유동류 (46) 중의 올레핀 농도가 증가되면, 선형 알킬 벤젠의 고정 생성을 위한 탈수소화 공정 (44)와 알킬화 반응기 (42)를 거치는 재순환 유속을 감소시키는 결과를 가져온다. 따라서, 올레핀-파라핀 원료 (46)에서 올레핀 농도가 증가되면, 자본 지출과 운영 비용 양자에 있어서

잠재적인 절감으로 해석된다. 자본 지출 측면에서 보면, 감소된 재순환 유속이 고정된 체류 시간에 대해 알킬화 반응기 (42)의 규격 감소뿐 아니라, 탈수소화 공정 (44) 중의 탈수소화 반응기의 규격 감소를 가능하게 하고, 감소된 파라핀 유속은 파라핀 회수 컬럼과 부품 설비 규격의 감소를 가능하게 할 것이다. 운영비 지출 절감에는 탈수소화 반응기 (44)를 통과하는 감소된 물질 유속이 포함되고, 이러한 디엔의 선택적 수소화에 필요한 수소 유속의 감소와 파라핀 유속의 감소 결과들은, 냉각수, 증기 (또는 핫오일) 및 전기 등의 설비 절감을 가능하게 하여 줄 것이다.

- [0066] 본 발명 방법의 알킬화 회로를 본 발명의 배경 기술란에서 설명한 종전의 선형 알킬 벤젠 제조 방법의 알킬화 회로와 비교할 경우, 종전의 방법에 비하여 생산되는 선형 알킬 벤젠의 단위 질량에 대한 알킬화 회로가 더 적게 요구된다는 결론을 내릴 수 있다.
- [0067] 본 발명의 방법의 최종 공정에 있어서, 선형도가 92%를 초과하는 선형도가 높은 선형 알킬 벤젠 (44)는 술폰화 반응기 (52)에 도입되는데, 이를 황산, 올레움 (oleum) 또는 삼산화황을 사용하여 술폰화시킨다. 삼산화황 사용이 현재 양호한 공정이다. 이 술폰화 공정은 선형도가 높은 선형 알킬 벤젠 술폰네이트를 생성시킨다.
- [0068] 본 발명의 방법은 선형 알킬 벤젠의 제조에 적합하지 않은 것으로 여겨지던 저온 피셔-트롭쉬 반응으로부터의 축합체 생성물의 형성에 원료 유동류를 사용할 수 있게 해 준다. 본 발명의 방법은 선형도가 높은 바람직한 선형 알킬 벤젠 생성물을 생성하고, 동시에 탈수소화시켜 알킬화 반응에 재순환되는 고품질의 파라핀 생성물을 생성한다. 탈수소화 공정으로부터의 원료 유동류의 올레핀 농도는 상대적으로 낮고 (10~15 중량%), 저온 피셔-트롭쉬 반응으로부터의 탄화수소 축합체와 이 원료 유동류의 혼합은 알킬화 반응기에 제공되는 혼합 원료 중의 올레핀 농도를 증가시키는데, 이는 자본 지출과 운영비 지출의 절감을 가져온다.
- [0069] 본 발명의 제2의 관점은 피셔-트롭쉬 반응의 생성물 유동류로부터의 3개의 미리 정한 탄화수소 분획을 생성 또는 처리하는 방법에 관한 것이다. 이들 3개의 탄화수소 분획은,
- [0070] 1) 끓는점이 25°C 초과, 더 일반적으로는 30°C 초과이고, 종말점이 200°C 미만, 더 일반적으로는 175°C 미만, 더욱 더 일반적으로는 160°C 미만인 탄화수소 분획 A와,
- [0071] 2) 끓는점이 좋기로는 100~300°C, 더 좋기로는 165~240°C 범위이고, 알칸 60~80 중량%, 올레핀 15~30 중량% 및 산소 함유 물질 5~10 중량%로 구성된, 총선형도가 92% 초과, 더 좋기로는 95% 초과인 혼합물을 함유하는 탄화수소 분획 B와,
- [0072] 3) 끓는점이 120~400°C 범위, 더 일반적으로는 150~380°C, 좋기로는 240~360°C 범위인 탄화수소 분획 C이다.
- [0073] 또한, 본 발명은 끓는점이 일반적으로 380°C 초과, 더 좋기로는 400°C 초과인 선형 및 이성화 중간 분자량 내지 고분자량 알칸을 포함하는 제4 탄화수소 분획 D를 생성 또는 처리하는 것을 포함한다.
- [0074] 제시된 본 발명의 방법은 다음과 같은 장점이 있다.
- [0075] 1) 선형 알킬 벤젠을 제조하기 위한 개선된 합성 공급 원료, 즉 탄화수소 분획 B의 생산. 분획 B는 산소 함유 물질을 함유하고 올레핀 함량이 낮지만, 놀랍게도 본 발명의 제1의 관점에서 설명한 공정을 사용하여 선형 알킬 벤젠을 경제적으로/유용하게 생산하는 데 이용될 수 있다.
- [0076] 2) 탄화수소 분획 C의 밀도와 열함량의 개선이 탄화수소 분획 B가 제거되지 않은 공정 전반에 걸쳐 관찰된다.
- [0077] 3) 고점도 지수 (HVI) 기유 공급 원료, 즉 탄화수소 분획 D의 생산. 이 생성물은 노르말 및 이성화 알칸 양자를 함유하는 수소화 왁스의 회수 역시 가능하게 한다.
- [0078] 4) 기술 문헌 (Performance of the Sasol SPD Naphtha as Steam Cracking Feedstock, American Chemical Society-Paper 561940, presented at National Meeting, Boston, August 2002)에 기재된 바와 같이, 저급 올레핀 생산에 적합한 고효율의 공급 원료의 생산.
- [0079] 본 발명의 이러한 관점의 내용을 구성하는 생산 또는 처리 방법은 피셔-트롭쉬 반응으로부터 얻은 2개의 생성물 유동류, 즉 왁스 분획 생성물 유동류와 탄화수소 축합체를 처리하는 것을 기본으로 한다.
- [0080] - 왁스 분획 생성물 유동류의 TBP (true boiling point)는 일반적으로 70 내지 700°C 범위, 더 일반적으로는 80 내지 650°C 범위이다.
- [0081] - 탄화수소 축합체의 TBP (true boiling point)는 일반적으로 -70 내지 350°C 범위, 더 일반적으로는 -10 내지 340°C 범위, 보통 -70 내지 350°C 범위이다.



[0082] 왁스 분획 생성물 유동류와 탄화수소 축합체의 대표적인 조성은 표 1에 기재되어 있다.

**표 1**

[0083] (증류된 부피%)

증류 범위	탄화수소 축합체	왁스 분획 생성물 유동류
C5~160℃	44	3
160~270℃	43	4
270~370℃	13	25
370~500℃	NR	40
>500℃	NR	28
총량	100	100

[0084] 탄화수소 축합체는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>26</sub> 범위의 올레핀과 파라핀 및 알콜, 에스테르, 알데하이드, 케톤, 아세탈 및 산을 비롯한 산소 함유 물질을 포함한다.

[0085] 본 발명의 제2의 관점은 도 3을 참조하여 예시되어 있다. 이 실시 상태에 있어서, 2개의 액체 탄화수소 생성물은 피셔-트롭쉬 반응 유닛 (8) 중에서 피셔-트롭쉬 반응에 의하여 합성 가스의 전환으로부터 분리된다.

[0086] 탄화수소 축합체는 유동류 (10)으로서 수집되고, 상압 증류 유닛 (ADU) (12)에 이송되고, 여기서 3개의 유동류로 분리된다. 경질 유동류 (13)은 완전 포화와 이중 원자를 제거하기 위해 수소화 처리기 (60)에 이송된다 (이 단계는 본 발명의 방법에 대하여 임의적인 공정이다). 그 결과 얻은 생성물은 유동류 (17)로서 수집된다. 중간 유동류 (14)는 제2 생성물로서 수집되어, 선형 알킬 벤젠 처리 조작에 이송된다. 중질 탄화수소 분획은 유동류 (15)로서 수집되고, 수소화 전환 유닛 (70)에 이송된다.

[0087] 피셔-트롭쉬 반응 유닛 (8)로부터의 왁스 분획 생성물 유동류 (9)는 유동류 (7)로서 이송되기 전에 ADU (12)로부터의 유동류 (15)와 배합되어, 수소화 전환 유닛 (70)에 이송된다. 여기서 기체 유동류인 경질 탄화수소 혼합물 (도면에 표시되지 않았음)을 비롯하여, 최소한 3종의 생성물이 생성된다. 경질 탄화수소 생성물 유동류 (71)과 중질 탄화수소 생성물 유동류 (72)는 저장고에 이송된다. 생성된 제4 유동류 (역시 도면에 표시되지 않았음)가 존재하는데, 이 유동류는 모든 중질의 미전환 탄화수소 종을 포함하고 있다. 이는 보통 수소화 전환 유닛 (70) 내에서 소멸하도록 재순환된다. 본 발명의 방법에 대한 별법으로서, 중질의 수소화 전환된 유동류는 유동류 (73)으로서 회수되고, 이는 용매 추출 또는 촉매 탈랍 중의 어느 한 가지에 의한 고점도 지수 (HVI) 기유의 제조에 유용하게 사용될 수 있다. 이들 두 가지 처리 방법의 선택은 이 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 본 명세서에서는 상세히 설명되지 않는다. 용매 추출법을 이용할 경우, 파라핀 함량이 높은 수소화 왁스를 부산물로서 얻을 수 있다.

[0088] ADU (12)로부터의 중간 유동류인 유동류 (14)는 합성 올레핀 공급 원료를 함유하고 있으며, 유닛 (16)으로 시작되는 선형 알킬 벤젠 제조 공정에 이송된다. 유닛 (16)은, 도 2에서 설명한 바와 같이, 산소 함유 물질 제거 유닛이다. 2개의 유동류를 산소 함유 물질 제거 유닛 (16)으로부터 얻게 되는데, 그 중 하나인 산소 함유 물질이 풍부한 유동류 (18)은 저장고에 이송되고, 다른 하나인 유동류 (24)는 주로 파라핀과 올레핀을 함유한다. 이 유동류 (24)가 바로 끓는점이 100~300℃ 범위인 유동류 "B"이다. 이 유동류 (24)는 알킬화 유닛 (42)에 이송되는데, 여기서 이는 저장고로부터 이송된 벤젠 (48)에 의하여 알킬화가 이루어진다. 알킬화 유닛 (42)로부터의 생성물은 2개의 유동류, 즉 선형 알킬 벤젠 생성물 (50) 및 미전환 유동류 (52)로 분리된다. 파라핀 함유 유동류 (52)는 탈수소화 유닛 (44)로 이송되어, 촉매 탈수소화를 행한다. 진행에 따라, 이는 유동류 (46)을 경유하여 알킬화 유닛 (42)로 복귀된다.

[0089] 상기 2개의 경질 탄화수소 유동류인 수소화 처리된 생성물 (17)과 수소화 전환된 생성물 (71)은 혼합되어, 파라핀 함량이 높은 단독 스트림 (19)을 형성한다.

[0090] 피셔-트롭쉬 반응 유닛으로부터의 유동류를 수소화 처리 및 수소화 전환하기 위한 공정 조건은 넓은 범위의 생성물 조성을 가지도록 변경시킬 수 있다. 이 공정 조건은 수득률, 공정 효율 및 촉매 수명을 최적화하기 위한 광범위한 실험 후에 힘들게 선택되는 것이 보통이다. 표 2는 대표적인 한 가지 예의 조건 목록을 제시하고 있다.

**표 2**

[0091] 피서-트롭쉬 유동류의 수소화 처리를 위한 공정 조건

조건	수소화 처리 범위		수소화 전환 범위	
	넓은 범위	양호한 범위	넓은 범위	양호한 범위
온도, °C	150~400	250~350	150~450	340~400
압력, bar-g	10~200	30~80	10~200	30~80
수소 유속, $\text{m}^3/\text{m}^3 \text{ feed}$	100~2000	800~1600	100~2000	800~1600
전환율(1)	NA	NA	30~80	50~70

[0092] (1) 공정 중에 사라지는 끓는점이 370°C 이상인 고비점 물질로서 나타냄 (질량%)

[0093] 삭제

**실시예**

[0097] 이제, 본 발명의 추출 공정을 아래의 비제한적 실시예를 참조하여 더욱 상세하게 설명하겠다.

본 실시예는 본 발명의 방법을 나타낸다. 추출 컬럼 (20)을 용매 대 원료 비율 1.25 및 50°C에서 작동시켰다. 유동류 (24) 중의 올레핀/파라핀 총회수율은 89.9%이었다. 원료의 올레핀/파라핀 비율은 1:3.7이었으며, 산소 함유 물질 추출 후에는 1:3.6이었다. 따라서, 올레핀/파라핀 비율은 실질적으로 유지되었다.

추출 컬럼 (20)

유동류	14		21		22		26	
	조성 (중량%)	유량 (kg/hr)	조성 (중량%)	유량 (kg/hr)	조성 (중량%)	유량 (kg/hr)	조성 (중량%)	유량 (kg/hr)
총량	100	3000	100	3750	100	2530	100	4220
총 C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> P/O	92.7	2779.7	2.16	81.0	99.1	2507.9	6.20	261.7
총 산소 함유 물질	7.3	217.7	0.000	0.000	0.0144	0.365	5.78	243.7
경질 및 중질	0.057	1.7	0.004	0.144	0.0104	0.263	0.00480	0.202
물	0.031	0.934	6.01	225.6	0.0073	0.184	5.74	242.4
메탄올	0.000	0.000	91.7	3443.3	0.842	21.31	82.3	3472.0

[0098]

라피네이트 스트리퍼 컬럼 (23)

유동류	22		25		24	
	조성 (중량%)	유량 (kg/hr)	조성 (중량%)	유량 (kg/hr)	조성 (중량%)	유량 (kg/hr)
총량	100	2530	100	30	100	2500
총 C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> P/O	99.1	2507.9	2.63	0.793	99.97	2499.4
총 산소 함유 물질	0.0144	0.365	0.00163	0.000491	0.0145	0.363
경질 및 중질	0.0104	0.263	0.0887	0.0267	0.00808	0.202
물	0.0073	0.184	1.52	0.456	0.00115	0.0288
메탄올	0.842	21.31	95.4	28.7	0.000	0.000

[0099]

용매 회수 컬럼 (27)

유동류	26		29		28	
	조성 (중량%)	유량 (kg/hr)	조성 (중량%)	유량 (kg/hr)	조성 (중량%)	유량 (kg/hr)
총량	100	4220	100	3584	100	636
총 C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> P/O	6.20	261.7	2.37	85.1	27.6	175.8
총 산소 함유 물질	5.78	243.7	0.00140	0.0503	42.0	267.0
경질 및 중질	0.00480	0.202	0.00747	0.266	0.00279	0.0177
물	5.74	242.4	1.30	46.8	29.3	186.6
메탄올	82.3	3472.0	96.2	3451.9	1.04	6.63

[0100]

**도면의 간단한 설명**

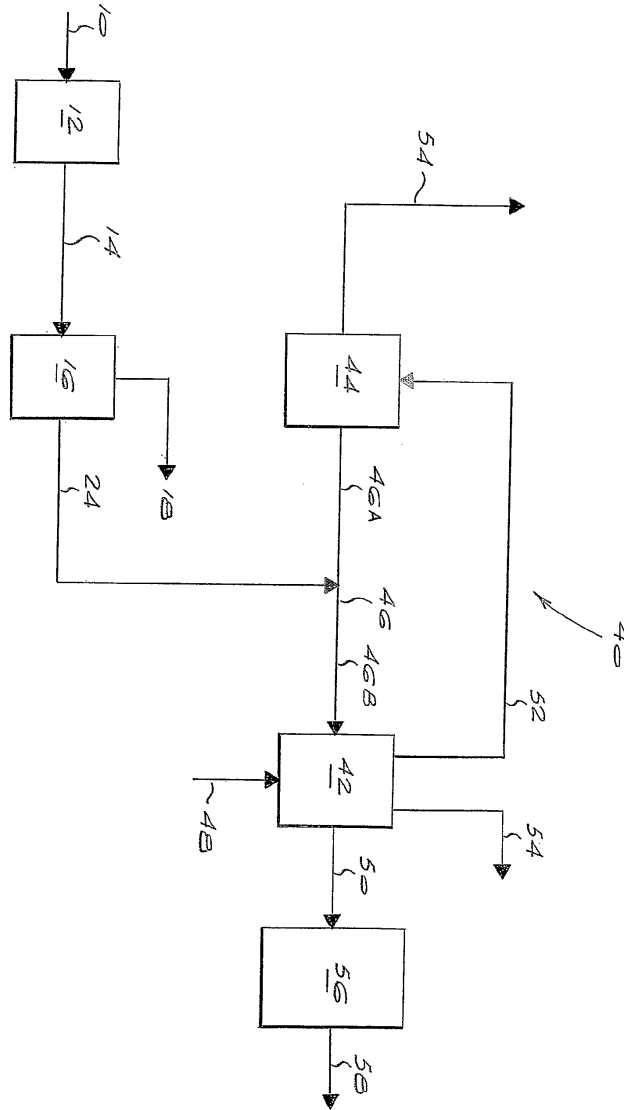
[0094] 도 1은 본 발명의 제1의 관점에 따른 선형 알킬 벤젠 제조 공정의 블록 도식이다.

[0095] 도 2는 도 1의 공정에서 사용된 탄화수소 생성물로부터 산소 함유 물질을 추출하는 공정의 블록 도식이다.

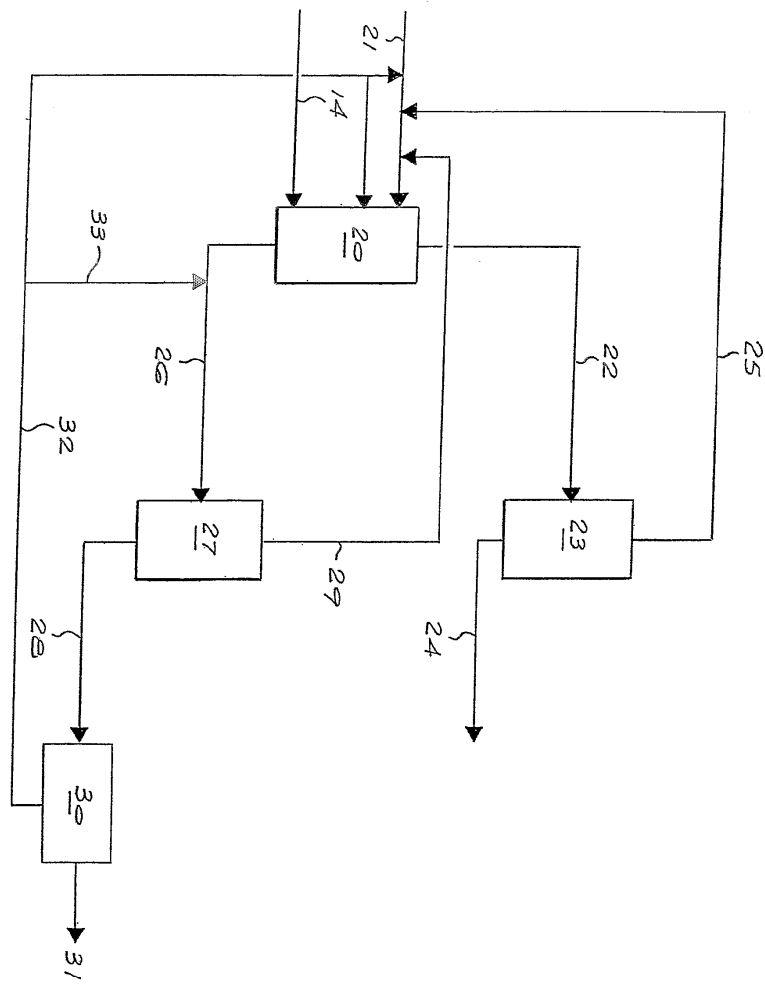
[0096] 도 3은 본 발명의 제2의 관점에 따른 종합 공정의 블록 도식이다.

도면

도면1



도면2





도면3

