

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C07C 2/66
C07B 37/02
C07C 15/02
C07C 37/14

(45) 공고일자 1999년03월20일
(11) 등록번호 특0169948
(24) 등록일자 1998년10월13일

(21) 출원번호	특 1991-700947	(65) 공개번호	특 1992-701088
(22) 출원일자	1991년08월20일	(43) 공개일자	1992년08월11일
번역문제출일자	1991년08월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 90/02038	(87) 국제공개번호	W0 91/11411
(86) 국제출원일자	1990년04월09일	(87) 국제공개일자	1991년08월08일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 스페인 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 국내특허 : 일본 대한민국 노르웨이 러시아 미국		
(30) 우선권주장	469,998 1990년01월25일 미국(US) 469,999 1990년01월25일 미국(US) 470,015 1990년01월25일 미국(US)		
(73) 특허권자	모빌오일 코퍼레이션 에드워드 에이취. 바란스 미합중국 버지니아주 22037 페어팩스 갤로우스 로우드 3225		
(72) 발명자	존 더그라스 쿠쉬네틱 미합중국 뉴저지 08022 캄튼 카운티 체리힐 로드 아이랜드 애브뉴 330 쿠앙 느곡 리 미합중국 펜실바니아 19061 델라웨어카운티 부트윈 링크 드라이브 3777 데이비드 오웬 말러 미합중국 뉴저지 08096 글라우세스터 카운티 우드베리 사우드 아메리칸 스트리트 117 존 파울 맥월리암스 미합중국 뉴저지 08096 글라우세스터 카운티 덤트포드 쿠퍼스트리트 801 매 괴니히 루빈 미합중국 뉴저지 08096, 글라우세스터 카운티, 웨노나, 사우드 매리슨 애 브뉴 6 주섭 심 미합중국 펜실바니아 19004 몽고메리 카운티 바라 신위드 벨몬트 애브뉴 50 찰스 모리스 스미드 미합중국 뉴저지 08540 머서 카운티 프린스톤 로커스트 레인 19 스테펜 수위 파이 웡 싱가폴 9050 P.O.박스 3035 모빌오일 싱가포르 P.T.E. 쥬롱 정제소		
(74) 대리인	김석중		

심사관 : 박우근

(54) 방향족 화합물의 알킬화법

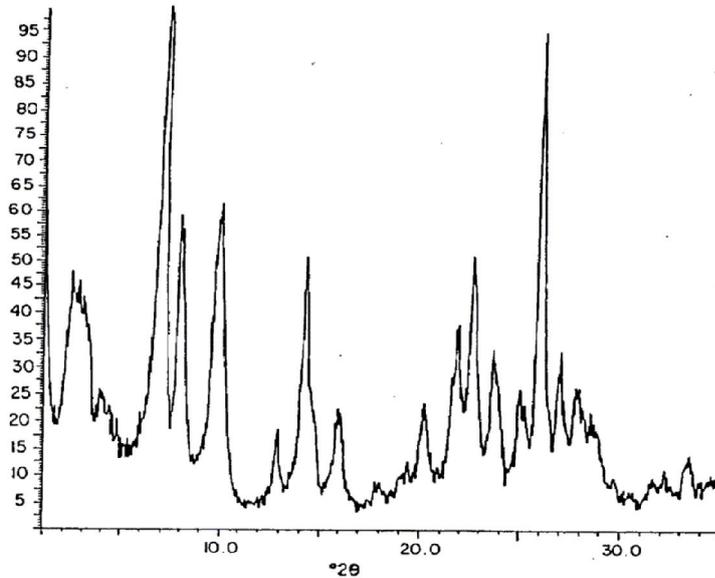
요약

다음과 같은 회절 라인을 지닌 합성 다공질 결정성 제올라이트로 이루어진 촉매 존재하에 방향족 화합물

을 최소한 한 종류의 알킬화제와 접촉하는 방향족 화합물의 알킬화법 :

면간 d - 거리(A)	상대강도, I/I ₀ x 100
12.36 ± 0.4	H - VS
11.03 ± 0.2	H - S
8.83 ± 0.14	H - VS
6.18 ± 0.12	H - VS
6.00 ± 0.10	W - H
4.06 ± 0.07	W - S
3.91 ± 0.07	H - VS
3.42 ± 0.06	VS

대표도



명세서

발명의 상세한 설명

이 발명은 알킬화촉매로서 합성 다공질 결정성 제올라이트를 이용하는 방향족 화합물의 알킬화법에 관한 것이다.

천연 및 합성 제올라이트 물질은 다양한 타입의 탄화수소 전환반응에 대해 접촉특성을 지니고 있음이 예전에 입증되었다. 제올라이트 물질은 그의 X-선 회절 패턴에 따르면 질서 정연한 다공질의 결정성 물질인데, 그의 내부에는 수많은 작은 공동이 역시 수많은 채널이나 기공에 의해 서로 연결된 상태로 되어 있다. 특정한 제올라이트 물질에서 이러한 공동과 기공은 그 크기가 균일하다.

이와같은 기공의 크기는 크기가 일정한 분자는 흡착하지만 그보다 큰 분자는 배척하도록 되어 있기 때문에 위의 제올라이트 물질을 분자체라 부르며 그 특성이 다방면에 응용되고 있다.

천연과 합성을 포함한 이러한 분자체의 한 예로는 다양한 양이온 - 함유 결정성 실리케이트를 들 수 있다. 이러한 실리케이트는 SiO₄와 IIIA족 원소 산화물(예, AlO₃)의 단단한 3차원 골격으로 이루어져 있는데, 여기서 정4면체들은 산소원자를 공유하여 크로스 - 링크되어 있기 때문에 전체의 IIIA족 원소(예, Al)와 실리콘 원자/산소의 비는 1:2이다. IIIA족 원소(예, Al)를 함유한 정4면체들의 전기원자가는 결정 내부에 알칼리 금속 또는 알칼리토금속 양이온을 넣으면 균형이 이루어진다.

이로서 Ca/2, Sr/2, Na, K 또는 Li 와 같은 다양한 양이온에 대한 IIIA족 원소(예, Al)의 비가 같아진다. 여기서 한 양이온은 통상의 이온교환 법을 이용하여 다른 양이온으로 전부 또는 일부분을 교환할 수 있다. 이와같은 양이온 교환에 의하면 양이온을 적절히 선택하므로써 주어진 실리케이트의 특성을 바꿀 수 있게 된다.

합성 제올라이트의 예는 많다. 이러한 제올라이트는 숫자나 다른 심볼로 표기한다; 제올라이트 Z(USP 2,882,243), 제올라이트 X(USP 2,882,244), 제올라이트 Y(USP 3,130,007), 제올라이트 ZK-5(USP 3,247,195) 제올라이트 ZK-4(USP 3,314,752) 제올라이트 ZSM-5(USP 3,702,886), 제올라이트 ZSM-11(USP 3,709,979), 제올라이트 ZSM-12(USP 3,832,449), 제올라이트 ZSM-20(USP 3,972,983), 제올라이트 ZSM-

35(USP 4,016,245) 그리고 제올라이트 ZSM-23(USP 4,076,842).

주어진 제올라이트에서 SiO_2/Al_2O_3 비는 일정하지 않아 제올라이트 X의 경우 2 -3, 제올라이트 Y의 경우 3-6이며, 일반적으로 SiO_2/Al_2O_3 의 상한선은 없다. ZSM-5는 SiO_2/Al_2O_3 비가 최소한 5이다. USP 3,941,871(Re. 29,948)에는 알루미늄을 첨가하지 않은 반응 혼합물에서 제조한 것으로 X-선 회절패턴이 ZSM-5의 것과 같은 다공질의 결정성 실리케이트가 기술되어 있으며, USP 4,061,724, 4,073,865 그리고 4,104,294에는 알루미늄과 금속 함량이 다양한 결정성 실리케이트가 기술되어 있다.

알킬화는 탄화수소에 대한 가장 중요하고도 유용한 반응중의 하나이다. 여기에는 다양한 종류의 천연 및 합성 제올라이트를 포함해 루이스산 그리고 브뢴스테드산이 촉매로 이용되고 있다. 결정성 제올라이트 촉매를 사용하여 방향족 탄화수소 화합물을 알킬화하는 방법은 널리 알려져 있다.

예를 들면, USP 3,251,897에는 파우자사이트, 호이렌다이트, 크리노프티로라이트, 모데나이트, 다키아라다이트, 제올라이트 X 및 제올라이트 Y 존재하에 진행되는 액상 알킬화법이 기술되어 있다.

USP 3,631,120, 3,641,177에는 특정한 제올라이트 존재하에 방향족 탄화수소를 올레핀류로 액상 알킬화하는 방법이 기술되어 있다.

USP 3,751,504, 3,751,506에는 특정한 타입의 제올라이트 촉매 존재하에 방향족 탄화수소를 올레핀류로 기상 알킬화하는 방법이 기술되어 있다.

USP 3,755,483, 4,393,262에는 제올라이트 ZSM-12 존재하에 진행되는 프로필렌과 벤젠의 기상반응이 기술되어 있다. 여기서는 이소프로필벤젠을 제조한다.

USP 4,469,908에는 알킬화촉매로 ZSM-12를 사용하여 비교적 사슬이 짧은 C_1-C_5 알킬화로서 방향족 탄화수소를 알킬화하는 방법이 기술되어 있다.

USP 4,283,573에는 캔크리나이트 그메리나이트, 모데나이트, 오프레타이트 또는 ZSM-12 와 같은 제올라이트 촉매를 사용하여 최소한 탄소수 5인 알킬기를 지닌 알킬화제로 페놀을 알킬화하여 비교적 사슬이 긴 알킬페놀을 제조하는 방법이 기술되어 있다.

이 발명은 명세서 중 표 1에 나타난 수치의 X-선 회절패턴을 지닌 합성 다공질 결정성 제올라이트로 이루어진 알킬화 촉매 존재하에 방향족 화합물을 최소한 한 종류의 알킬화제와 접촉하여 방향족 화합물을 알킬화하는 방법에 관한 것이다.

여기서 방향족이란 말은 알킬화가 가능한 화합물이란 뜻이며, 여기에는 치환 및 미치환된 모노- 및 다핵 화합물이 포함된다.

헤테로 원자를 지닌 방향족 화합물도 선택된 반응조건에서 촉매측으로 작용하지 않는 한 사용할 수 있다.

알킬화 - 가능 치환된 방향족 화합물은 최소한 하나의 수소원자가 방향족 핵에 직접 결합되어 있어야 한다. 방향족 고리는 하나 또는 그 이상의 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시, 아릴옥시, 하이드록시, 사이클로알킬, 할라이드, 및/또는 알킬화 반응에 끼여들지 않는 다른 그룹에 의해 치환될 수 있다. 한 특정예로 방향족 화합물은 페놀계 화합물이다.

방향족 탄화수소로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 나프탈렌, 안트라센, 나프타센, 페릴렌, 코로넨 및 페난트렌이 적합하다.

일반적으로 방향족 화합물상에 치환체로서 존재할 수 있는 알킬그룹은 탄소수가 1-22, 줄기는 1-8, 가장 줄기는 1-4이다.

적절한 알킬-치환 방향족 화합물의 예는 다음과 같다; 톨루엔, 크실렌, 이소프로필벤젠, n-프로필벤젠, a-메틸나프탈렌, 에틸벤젠, 큐멘, 메지티렌, 두렌, p-키멘, 부틸벤젠, 슈도큐멘, 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; 디메틸나프탈렌류; 에틸나프탈렌; 2,3-디메틸안트라센; 9-에틸안트라센; 2-메틸안트라센; o-메틸안트라센; 9,10-디메틸페난트렌; 3-메틸-페난트렌. 고분자량 알킬방향족 탄화수소도 출발물질로 사용할 수 있으며, 여기에는 방향족 탄화수소를 올레핀 올리고머로 알킬화하여 제조한 방향족 탄화수소가 있다. 이러한 생성물들은 알킬화물로 불리며 핵실벤젠, 노닐벤젠, 도데실벤젠, 펜타데실벤젠, 헥실톨루엔, 노닐톨루엔, 도세실톨루엔 및 펜타데실톨루엔을 그 예로 들 수 있다.

대부분의 알킬화물은 방향족 핵에 붙어 있는 알킬그룹의 크기가 C_0-C_{12} 범위로 변하는 고비점 유분으로 얻어진다.

벤젠, 톨루엔 및/또는 크실렌이 다량 함유되어 있는 개질물은 이 발명의 알킬화 공정에 특히 유용한 공급액이 된다.

알킬화가 가능한 페놀계 화합물의 예는 다음과 같다; 메틸페놀류(크레졸류); 디메틸페놀류(크실레놀류); 에틸, 프로필, 부틸페놀류; 할로페놀류(예, 클로로 및 브로모); 알킬할로페놀류; 알콕시페놀류, 디하이드록시 벤젠류(예, 하이드로퀴논카데콜, 레졸시놀); 하이드록실화 용융 링 시스템.

이 발명의 한 구체제로 알킬화제는 알킬화-가능 방향족 화합물과 반응할 수 있는 알킬기를 최소한 하나 지니고 있고 탄소수 1-5인 유기화합물이다. 이러한 알킬화제의 예는 다음과 같다;

에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐류와 같은 $C_2 - C_5$ 올레핀류; 메탄올, 에탄올, 프로판올류, 부탄올류, 펜탄

올류와 같은 알코올류(모노알코올류, 디알코올류, 트리알코올류 등을 포함) ; 포름알데이드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드, n-발레르알데히드와 같은 알데히드류; 메틸클로라이드, 에틸클로라이드, 프로필 클로라이드, 부틸 클로라이드, 펜틸클로라이드와 같은 알킬 할라이드류.

경질 올레핀류의 혼합물도 알킬화제로 특히 유용하다. 따라서, 연료가스와 같이 다양한 정제소 유분의 대부분을 차지하는 에틸렌, 프로필렌, 부텐류 및/또는 펜텐류의 혼합물 ; 에틸렌, 프로필렌 등이 함유된 가스 플렌트 어프-가스 ; 경질 올레핀류가 함유된 나프타 크래커 어프 - 가스; 정제소 FCC 프로판/프로필렌 유분이 알킬화제로 유용하다. FCC 경질 올레핀 유분의 조성은 다음과 같다 ;

[표 1]

	wt. %	Mole %
에 탄	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
부텐류	22.1	18.32
펜탄류	0.7	0.4

이 발명에서 얻을 수 있는 생성물은 에틸벤젠과 큐멘(벤젠을 에틸렌과 프로필렌으로 각각 알킬화하여)과 알킬화물 개질물(개질물을 연료가스나 다른 경질 올레핀원으로 알킬화하여)이다.

벤젠을 알킬화하여 에틸벤젠이나 큐멘을 제조할 경우 이 발명에 따르면 크실렌 부산물이 500PPM 이하이다.

이 발명에서 또다른 알킬화제는 탄소수가 최소한 6, 줄게는 최소한8, 가장 줄게는 최소한 12인 알킬화 - 가능 지방족 그룹을 지닌 지방족 유기 화합물이나 방향족 유기 화합물이다. 이러한 알킬화제 예는 다음과 같다; 헥센류, 헵텐류, 옥텐류, 노넨류, 데켄류, 운데켄류, 도데켄류와 같은 올레핀류; 헥산올류, 헵탄올류, 옥탄올류, 노난올류, 데칸올류, 운데칸올류, 도데칸올류와 같은 알코올류; 헥실 클로라이드, 옥틸클로라이드, 도데실클로라이드 같은 알킬 할라이드류.

이 외에도 에틸렌, 프로필렌 및 부텐류와 같은 경질 올레핀류의 3량체, 4량체, 5량체인 올리고머화 올레핀류도 알킬화제로 사용할 수 있다.

공급원료가 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및/또는 나프탈렌일 경우의 생성물은 유동점과 운점이 낮고, 점도가 높으며 열 및 산화안정성이 좋은 방향족 윤활기유로 사용된다. 공급액이 페놀일 때에는 합성세제 제조 시 이용되는 긴사슬이 지닌 알킬페놀을 얻을 수 있다.

이 발명에서 촉매로 사용할 수 있는 소성형태의 다공질 결정성 제올라이트는 다음의 표 I, II, III, IV에 구체적인 수서로 각각 나타나 있다 ;

[표 2]

먼간 d - 거리(A)	상대강도, I/I ₀ x 100
12.36 ± 0.4	H - VS
11.03 ± 0.2	H - S
8.83 ± 0.14	H - VS
6.18 ± 0.12	H - VS
6.00 ± 0.10	W - H
4.06 ± 0.07	W - S
3.91 ± 0.07	H - VS
3.42 ± 0.06	VS

[표 3]

면간 d - 거리(A)	상대강도, I/I ₀ x 100
30.0 ± 2.2	W - M
22.1 ± 1.3	W
12.36 ± 0.4	M - VS
11.03 ± 0.2	M - S
8.83 ± 0.14	M - VS
6.18 ± 0.12	M - VS
6.00 ± 0.10	W - M
4.06 ± 0.07	W - S
3.91 ± 0.07	M - VS
3.42 ± 0.06	VS

[표 4]

면간 d - 거리(A)	상대강도, I/I ₀ x 100
12.36 ± 0.4	M - VS
11.03 ± 0.2	M - S
8.83 ± 0.14	M - VS
6.86 ± 0.14	W - M
6.18 ± 0.12	M - VS
6.00 ± 0.10	W - M
5.54 ± 0.10	W - M
4.92 ± 0.09	W
4.64 ± 0.08	W
4.41 ± 0.08	W - M
4.25 ± 0.08	W
4.10 ± 0.07	W - S
4.06 ± 0.07	W - S
3.91 ± 0.07	M - VS
3.75 ± 0.06	W - M
3.56 ± 0.06	W - M
3.42 ± 0.06	VS
3.30 ± 0.05	W - M
3.20 ± 0.05	W - M
3.14 ± 0.05	W - M
3.07 ± 0.05	W
2.99 ± 0.05	W
2.82 ± 0.05	W
2.78 ± 0.05	W
2.68 ± 0.05	W
2.59 ± 0.05	W

[표 5]

면간 d - 거리(A)	상대강도(I/I ₀ x 100)
30.0 ± 2.2	W - H
22.1 ± 1.3	W
12.36 ± 0.2	H - VS
11.03 ± 0.2	H - S
8.83 ± 0.14	H - VS
6.86 ± 0.14	W - H
6.18 ± 0.12	H - VS
6.00 ± 0.10	W - H
5.54 ± 0.10	W - H
4.92 ± 0.09	W
4.64 ± 0.08	W
4.41 ± 0.08	W - H
4.25 ± 0.08	W
4.10 ± 0.07	W - S
4.06 ± 0.07	W - S
3.91 ± 0.07	H - VS
3.75 ± 0.06	W - H
3.56 ± 0.06	W - H
3.42 ± 0.06	VS
3.30 ± 0.05	W - H
3.20 ± 0.05	W - H
3.14 ± 0.05	W - H
3.07 ± 0.05	W
2.99 ± 0.05	W
2.82 ± 0.05	W
2.78 ± 0.05	W
2.68 ± 0.05	W
2.59 ± 0.05	W

위의 표에 나타난 값은 표준 측정법으로 측정된 것이다. 여기서, 라디에이션은 구리의 K - 알파 이중선이며 스킨티레이션 카운터가 장착된 디프랙토미터를 사용하였다. 피크의 높이(I) 그리고 2θ(θ는 브레그 각도)의 함수인 위치는 디프랙토미터가 구비된 컴퓨터상의 알고리즘을 이용해 측정하였다.

이로부터는 상대강도, 100 I/I₀(I₀는 가장 강한 라인이나 피크의 강도) 그리고 기록된 라인에 상응하는 d(관측치)[면간거리, Å]를 측정한다.

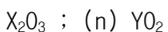
표 I-IV에서, 상대강도는 심볼 W(Weak), M(medium), S(Strong), VS(Very Strong)로 주어지 있는데, 강도는 다음과 같은 범위에 든다;

- W = 0-20
- M = 20-40
- S = 40-60
- VS = 60-100

위의 X-회절패턴은 모든 종에 속하는 제올라이트의 특징이다.

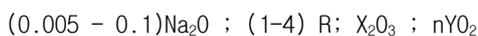
이러한 제올라이트의 소동 형태뿐 아니라 다른 양이온 형태에서도 면간 거리에서 약간의 마이너 쉬프트가 있고 상대강도에서도 약간의 변화가 있는 거의 같은 패턴이 나타난다. 다른 약간의 변화도 Y/X(예, 실리콘/알루미늄, 특정한 샘플의 몰비) 그리고 열처리도에 따라 일어날 수 있다.

표 I - IV에 나타난 제올라이트 조성은 몰비에 관해 다음과 같이 표시된다;



여기서 X는 알루미늄, 보론, 철 및/ 또는 갈륨, 줄게는 알루미늄과 같은 3기 원소이고, Y는 실리콘 및/ 또는 게르마늄, 줄게는 실리콘과 같은 4가 원소이며, n은 최소한 10, 보통은 10-150, 특히는 10-60, 가장 줄게는 20-40의 범위이다.

합성형태의 제올라이트 조성은 우수물을 기준하여 YO₂ n 몰당 산화물의 몰에 관해 나타내면 다음과 같다.



여기서 R은 유기 화합물이다. Na와 R 성분은 결정화시 존재하기 때문에 제올라이트에 결합된 것으로,

이는 다음에 기술한 방법으로 (후 결정화) 쉽게 제거할 수 있다.

위의 제올라이트는 열안정성을 지니고 있으며 표면적이 크며 [BET(Bruenauer, Emmet and Teller)] 테스트 결과 400㎡/g이상 결정구조가 비슷한 것과 비교했을 때 흡착용량이 뛰어나게 크다.

특히, 위의 제올라이트는 평형 흡착용량이 사이클로헥산 증기에 대해 4.5wt% 이상, n-헥산 증기에 대해 10wt% 이상 그리고 수증기에 대해 10 무게 % 이상 크다. 위의 식으로부터 알 수 있듯이 제올라이트 Na 양이온이 거의 존재하지 않게 합성할 수 있다. 따라서, 교환단계 없이 산화성을 지닌 촉매로 사용할 수 있다. 그렇지만, 이 발명에서 사용할 수 있는 합성 제올라이트와 다른 제올라이트의 원 소동 양이온은 널리 알려진 이온교환법으로 최소한 일부를 다른 양이온으로 교환 할 수 있다.

여기서 사용하는 다른 양이온으로는 금속이온, 수소이온, 수소 전구체(예, 암모늄)이온 및 이들의 혼합물이 있으며, 특히 좋은 양이온은 트랜스 알킬화/ 불균화에 대해 접촉활성을 부여하는 것이다. 이러한 예에는 수소, 희토류 금속 그리고 원소 주기율표 II A, III A, IV A, I B, II B, III B, IV B, VIII 족 금속이 있다.

위의 제올라이트는 알킬화에 사용하기 전에 열처리하여 존재하는 유기물일부나 전부를 제거해야 한다.

이 발명에서 사용한 제올라이트 전환촉매는 수소화 - 탈수소화 기능이 필요한 경우 텅스텐, 바나듐, 몰리브덴, 레늄, 니켈, 코발트, 크롬, 망간 또는 귀금속(백금 팔라듐)과 같은 수소화성분과 결합해서 사용한다.

이러한 성분은 상호침전, III A 족 원소 (예 Al)가 구조 내에 존재할 수 있는 정도로 조성물 내부로 교환, 함침 또는 물리적 혼합 방법으로 도입시킬 수 있다. 또한, 이러한 성분들은 플라티늄의 경우 제올라이트를 백금- 함유 이온용액으로 처리하여 제올라이트 내부내 표면에 함침할 수 있다. 따라서, 이러한 목적으로 사용하기에 적절한 백금 화합물에는 클로플라틴산, 플라티너스 클로라이드 그리고 백금아민 착물이 함유된 여러 화합물이 있다.

위의 제올라이트를 알킬화에 사용하기 전에 최소한 부분적으로 탈수해야 한다. 이러한 탈수는 대기압, 야기압 또는 초기압하에 공기나 질소중에서 200-595℃까지 30분-48시간 가열하면 된다.

이러한 탈수반응은 또한 실온에서 결정성 물질을 단지 진공중에 놓아 두기만 하면 되는데 만족스러운 결과를 얻으려면 장시간이 걸린다.

이 발명에서 사용한 제올라이트는 알칼리 또는 토금속(M)(예, 소듐 또는 포타슘) 양이온원, 4가원소 Y(예, 실리콘)의 산화물, 3가원소(예, 알루미늄)X의 산화물, 핵사메틸렌이민 형태의 유기(R)지향제 그리고 물이 함유된 반응 혼합물로부터 제조할 수 있다.

이러한 반응 혼합물의 조성을 산화물의 몰비에 관해 표현하면 다음과 같다.

[표 6]

반 응 물	범 위	종 은 범 위
Y ₂ O ₃ /X ₂ O ₃	10 - 60	10 - 40
H ₂ O/YO ₂	5 - 100	10 - 50
OH ⁻ /YO ₂	0.01 - 1.0	0.1 - 0.5
M/YO ₂	0.01 - 2.0	0.1 - 1.0
R/YO ₂	0.05 - 1.0	0.1 - 0.5

합성시 YO₂ 반응물의 함유량은 고체 형태로 최소한 약 30 무게% 일 때 가장 좋으며, YO₂ 가 실리카일 경우 최소한 약 30 무게%의 고체 실리카가 함유된 실리카원을 사용함이 위의 반응 혼합물로부터 결정을 형성시킬 때 유리하다. 이러한 실리카의 예에는 Ultrasil(90무게%의 실리카가 함유된 침강, 분무건조 실리카) 또는 HiSil(실리카 87 무게 %, 유리 H₂O 6 무게%, 결합 H₂O 4.5 무게% 가 함유되어 있고 결정크기가 약 0.02 마이크론인 침강 수화 SiO₂)이 있다. 한편, Q-Brand(SiO₂ 28.8 무게%, Na₂O 8.9 무게%, H₂O 62.3 무게% 로 이루어진 소듐 실리카이트)와 같은 다른 실리온 산화물원을 사용할 경우 원하는 결정성 물질과 다른 결정구조를 지닌 불순상이 형성될 수 있다면 결정의 수율이 떨어지게 된다. 따라서, YO₂원, 즉 실리카원에는 고체 YO₂(예, 실리카)가 최소한 약 30 무게%, 좋게는 최소한 약 40무게 % 함유 되어 있어야 한다.

결정화는 폴리프로필렌 자, 테프론-코팅 오토클레이브 또는 스테인레스강 오토클레이브와 같은 적절한

반응기 내에서 휘젓거나 그대로 방치하여 진행한다.

결정화 조건은 80-225°C에서 25시간- 60일간이다. 결정화가 끝나면 결정을 액체에서 분리, 회수한다.

합성시에는 필요한 결정성 생성물의 시드 크리스탈이 전체 무게를 기준하여 최소한 약 0,01%, 좋게는 약 0.10%, 더 좋게는 약 1% 존재할 때 반응이 더 잘 일어난다.

선택된 제올라이트 촉매를 이 발명에서 사용하기 전에는 높은 온도에도 견디고 이 발명에서 이용하는 방법의 여러 조건에도 견딜 수 있는 다른 물질과 결합함이 좋다. 이러한 물질로는 활성 및 불활성 물질 뿐 아니라 합성 또는 천연산 제올라이트 그리고 무기물질(클레이, 실리카 및/또는 알루미늄과 같은 금속 산화물)이 있다. 무기물질은 천연산이거나 젤라틴상의 침강물일 수 있고 또한 실리카와 금속 산화물의 혼합물을 포함한 겔워 수 있다.

접촉활성을 지니고 있는 어느 한 물질이 촉매 제올라이트와 결합되거나 촉매 제올라이트 합성시 존재한다면 촉매의 전환 및/또는 선택도가 바뀔 수 있다.

불활성 물질은 전환량을 제어하는 희석제 역할을 하기 때문에 반응속도를 조절하는 별도의 수단을 이용하지 않고 트랜스알킬화/불균화 생성물을 경제적으로 얻을 수 있다.

이러한 물질은 벤토나이트와 카올린과 같은 천연산 클레이 내부에 도입하면 알킬화 조직조건에서 이용되는 촉매의 파쇄강도를 증가시킬 수 있는데, 이는 또한 촉매에 대한 바인더 역할을 한다. 한편, 촉매는 분말상의 물질로 되지 않도록 파쇄강도가 좋아야 한다. 위의 클레이 바인더는 보통 촉매의 파쇄강도를 개선하는 목적으로만 사용된다.

위의 제올라이트 촉매에 복합해서 사용할 수 있는 천연산 클레이에는 서브벤토나이트를 포함한 몬모릴로 나이트와 카올린족 그리고 보통 Dixie, McNamee, Georgia, Florida 클레이 또는 주요 광물성분이 할로이 사이트, 카오리나이트, 디카이트, 내크라이트 또는 오크사이트인 물질로 알려져 있는 카올린류가 있다. 이러한 클레이는 채광한 상태의 것이나 소성, 신처리 또는 화학변성한 것을 사용할 수 있다. 제올라이트와 복합해서 사용할 수 있는 바인더로는 무기산화물(보통은 알루미늄)이 있다.

앞에서 예들든 물질 이외에도 제올라이트 촉매는 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아, 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아, 실리카-마그네시아-지르코니아 같은 다공질 매트릭스 물질과 복합해서 사용할 수 있다. 이러한 매트릭스 물질의 최소한 일부는 이와 복합된 제올라이트 촉매 성분(들)의 압출이 수월해지도록 콜로이드질 형태로 사용함이 좋다.

미세 결정성 물질과 무기산화물 매트릭스의 상대 비율은 크게 변하여 결정함량이 1-90 무게%, 특히는 바인더 형태로 복합물을 제조할 경우 2-80 무게%에 이른다.

제올라이트 촉매는 최소한 300°C(예, 300-650°C)온도에서 최소한 1시간(예, 1-200 시간) 101-2500 kPa의 압력하에 5-100% 스팀으로 처리하여 안정도를 향상시킬 수 있다. 이 때에는 75-100% 스팀으로 315-500°C에서 대기압하에 1-25시간 처리함이 좋다.

이 발명에 따른 알킬화는 그 진행조건이 다음과 같다;

0-500°C, 좋게는 50-400°C, 더 좋게는 100-350°C의 온도; 20-25350 kPa(0.2 - 250기압), 좋게는 100-2550 kPa(1-25 기압)의 압력 ; 0.1; 1-50:1, 좋게는 0.5;1-10:1 범위의 알킬화 가능 방향족 화합물/알킬화제 몰비; 0.1-500, 좋게는 0.5-100의 공급액 무게 시간당 공간속도(WHSV), 후자의 WHSV는 활성촉매의 전체무게(존재한다면 바인더 포함)를 기준으로 한 것이다.

이 발명의 알킬화는 고정상, 유동상 또는 이동상 촉매 시스템을 사용하여 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 진행 할 수 있다.

실시에와 도면을 통해 이 발명을 더 자세히 설명하면 다음과 같다.

1-5도는 실시에 1,3,4,5 및 7에 따른 소성 결정성 물질의 X-선 회절 패턴을 나타내고;

6-10도는 실시에 15와 관련된 각종 자료를 그래프로 나타낸 것이다.

실시에에서는 수착(sorption)데이터가 물, 사이클로헥산 및/또는 n-헥산을 비교하기 위해 나타나 있을 때 이는 다음과 같이 측정된 평형 흡착치이다;

계량한 소성 흡착제 샘플을 흡착실에서 순수한 흡착질 증기와 접촉, 1mmHg 아래까지 감압, 그리고 90°C에서 각 흡착질의 기-액 평형압력 아래의 1.6kPa(12 Torr)의 수증기 또는 5.3 kpa(40Torr)의 n-헥산 5.3 kPa(40 Torr)의 사이클로헥산 증기와 접촉한다.

이 때 압력은 흡착시 8시간 이내 범위에서 흡착질 증기를 마노스타트로 조절하여 첨가하면서(약 ± 0.5 mmHg 이내로) 일정하게 유지한다.

제올라이트가 흡착질을 흡착하면 압력이 떨어져 마노스타트에 의해 밸브가 열리면 더 많은 흡착질 증기가 유입되어 위의 제어압력을 회복하게 된다. 압력변화가 마노스타트를 작동하기에 충분치 않을 때 수착이 완료된다. 무게증가는(샘플의 흡착용량, g)/(소성 흡착제 100g)으로 계산한다. 이 발명에서 사용한 제올라이트는 평형흡착치가 사이클로헥산 증기에 대해 4.5wt%, 보통은 7wt%이상이고, 수증기에 대해서는 10wt%이상 그리고 n-헥산 증기에 대해서는 10 wt% 이상이다.

알파값은 표준촉매에 비교한 어느 촉매의 접촉분해활성을 나타내는 지표이며 상대속도상수(단위시간당 촉매 부피당 노르말- 헥산의 전환속도)를 도출해낼 수 있는 것이다. 이는 알파값을 1(속도상수 = 0.016 sec⁻¹) 로 취한 고효성 실리카 - 알루미늄 분해촉매의 활성도를 기준으로 한다. 알파 테스트는 J.

Catalysis, 61, PP. 390-396(1980)에 기술되어 있다.

[실시예 1]

50% NaOH 수용액 1부와 H₂O 103.13부의 용액에 소듐 알루미늄네이트 (43.5% Al₂O₃, 32.2% Na₂O, 25.6% H₂O) 1부를 용해하고, 여기에 헥사메틸렌이민 4.50 부를 가한다. 생성용액에 침강, 분무-건조 실리카(약 90% SiO₂)인 Utrasil 8.55부를 넣는다. 반응 혼합물의 조성은 몰비에 관해 나타내면 다음과 같다:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30.0$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.18$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 44.9$$

$$\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0.18$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.35$$

(여기서 R은 헥사메틸렌이민)

위의 혼합물을 스테인레스강 반응기에 넣고 150°C에서 휘저으면서 7일간 결정화, 결정화 생성물을 여과, 수세, 120°C 건조한다.

538°C에서 20시간 소성후 분석한 X-선 회절패턴의 주요 라인은 표V에 나타나 있다. 1도는 소성 생성물의 X-선 회절패턴이 나타나 있다.

소성물질의 수착용량은 측정결과 다음과 같으며 소성 결정성 물질의 표면적은 494 m²/g 이었다;

H₂O 15.2 wt%

사이클로헥산 14.6 wt%

n-헥산 16.7 wt%

소성물질의 화학조성은 다음과 같다;

[표 7]

성분	wt %
SiO ₂	66.9
Al ₂ O ₃	5.40
Na	0.03
N	2.27
Ash	76.3
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 몰비	21.1

[표 8]

2θ	면간 d - 거리(Å)	1/10
2.80	31.55	25
4.02	21.98	10
7.10	12.45	96
7.95	11.12	47
10.00	8.85	51
12.90	6.86	11
14.34	6.18	42
14.72	6.02	15
15.90	5.57	20
17.81	4.98	5
20.20	4.40	20
20.91	4.25	5
21.59	4.12	20
21.92	4.06	13
22.92	3.92	30
23.70	3.75	13
24.97	3.57	15
25.01	3.56	20
26.00	3.43	100
26.69	3.31	14
27.75	3.21	15
28.52	3.13	10
29.01	3.08	5
29.71	3.01	5
31.61	2.830	5
32.21	2.779	5
33.35	2.687	5
34.61	2.592	5

[실시예 2]

실시예1의 소성 결정성 생성물 일부를 알파 테스트한 결과 알파값은 224이었다.

[실시예 3-5]

표 VI에 나타나 있는 별도 3개의 합성 반응 혼합물을 제조한다. 소듐 알루미늄네이트, 소듐 하이드록시드, Ultrasil, 헥사메틸렌이민(R) 및 물로 이루어진 혼합물을 스테인레스강 오토클레이브에 각각 넣고 자생입력하에 150℃, 143℃, 150℃에서 7,8,6 일간 방치, 여과하여 미반응 성분에서 고체분을 분리, 수세, 120℃ 건조한다. 생성물 촉매를 X-선 회절, 수착, 표면적, 화학분석한 결과는 표 VI, 2,3,4 도에 나타나 있다. 수착 및 표면적 측정은 소성 생성물에 대해서 측정한 값이다.

[표 9]

실시예	3	4	5
합성 혼합물, 몰비			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30.0	30.0	30.0
OH ⁻ /SiO ₂	0.18	0.18	0.18
H ₂ O/SiO ₂	19.4	19.4	44.9
Na/SiO ₂	0.18	0.18	0.18
R/SiO ₂	0.35	0.35	0.35
생성물 조성, wt %			
SiO ₂	64.3	68.5	74.5
Al ₂ O ₃	4.85	5.58	4.87
Na	0.08	0.05	0.01
N	2.40	2.33	2.12
Ash	77.1	77.3	78.2
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 몰비	22.5	20.9	26.0
흡착, wt %			
H ₂ O	14.9	13.6	14.6
사이클로헥산	12.5	12.2	13.6
n - 헥산	14.6	16.2	19.0
표면적, m ² /g	481	492	487

[실시예 6]

실시예 3,4,5 의 소성(538℃, 3시간) 결정성 실리케이트 생성물을 알파 테스트한 결과 알파값은 각각 227, 180, 187 이었다.

[실시예 7]

이 발명에 따른 제올라이트의 또다른 제조 방법으로 소듐 알루미늄에이트 1부, 50% NaOH 용액 1부, H₂O, 44.19부 용액에 헥사메틸렌아민 4.49 부를 넣고, 생성 용액에 Ultrasil 실리카 8.54 부를 넣는다.

생성 혼합물을 휘저으면서 145℃에서 59시간 결정화, 생성물을 수세, 120℃건조한다.

건조 생성물의 X-선 회절 패턴은 5도에 나타나 있다. 화학조성, 표면적, 흡착분석 결과는 표 VII에 나타나 있다;

[표 10]

생성물 조성	
C	12.1 wt. %
N	1.98 wt. %
Na	640 ppm
Al ₂ O ₃	5.0 wt. %
SiO ₂	74.9 wt. %
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 몰비	25.4
흡착, wt %	
사이클로헥산	9.1
n - 헥산	14.9
H ₂ O	16.8
표면적, m ² /g	479

[실시예 8]

실시예 7의 고체 결정 생성물 25g을 질소중에서 538℃하에 5시간 소성, 그리고 5% 산소가스(나머지는 N₂)로 538℃에서 16시간 세정한다.

소성물질을 별도의 샘플(3g)로 채취해 100ml의 0.1 N TEABr, TBTBr 및 LaCl₃ 용액으로 별도로 이온교환한다. 이 때에는 주위온도에서 24시간 3회 반복한다. 교환된 샘플을 여과, 수세하여 할라이드를 제거, 건조한다. 이온교환 샘플의 조성은 다음과 같다; 교환이온

[표 11]

교 환 이 온

이온조성, wt %	TEA	TPA	La
Na	0.095	0.089	0.063
N	0.30	0.38	0.03
C	2.89	3.63	-
La	-	-	1.04

[실시예 9]

실시예 8의 La-이온교환 샘플을 14-25매쉬 크기로 만들고 공기중에서 538℃하에 3시간 소성한다.

소성물질의 알파값은 173이었다.

[실시예

10]

실시예 9의 La-교환 소성물질 샘플을 649℃에서 100% 스팀으로 2시간 격렬히 처리한다. 처리후의 값은 22 이었으며, 극심한 열수처리하에서도 안정도가 매우 뛰어나임이 입증되었다.

[실시예 11]

이 실시예에서는 X가 보론인 제올라이트를 제조함.

45% KOH 용액 1부와 H₂O 42.96부가 함유된 용액에 붕산 2.59 부를 넣고, Ultrasil 8.56 부를 넣어 균일상을 만든다. 그리고는 헥사메틸렌이민 3.88부를 넣는다. 반응 혼합물의 조성(몰비)은 다음과 같다;

$$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 6.1$$

$$\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.06$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 19.0$$

$$\text{K}/\text{SiO}_2 = 0.06$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.30$$

(여기서 R은 헥사메틸렌이민)

반응 혼합물은 스테인레스강 반응기에 넣고 150℃에서 휘저으면서 8₂일간 결정화, 결정화 생성물을 여과, 수세, 120 건조한다. 생성물 일부를 540℃에서 6시간 소성한 결과 수착용량은 다음과 같다;

$$\text{H}_2\text{O} \quad 11.7 \text{ wt } \%$$

$$\text{사이클로헥산} \quad 7.5 \text{ wt } \%$$

$$\text{n - 헥산} \quad 11.4 \text{ wt } \%$$

소성 결정성 물질의 표면적은 측정(BET)결과 405 m²/g이었다.

소성물질의 화학조성은 다음과 같다;

$$\text{N} \quad 1.94 \text{ wt. } \%$$

$$\text{Na} \quad 175 \text{ ppm}$$

$$\text{K} \quad 0.60 \text{ wt. } \%$$

$$\text{보론} \quad 1.04 \text{ wt. } \%$$

$A_{12}O_3$ 920 ppm
 SiO 75.9 wt. %
 $SiO_2/A_{12}O_3$, 몰비 = 1406
 $SiO_2/(Al+B)_2O_3$, 몰비 = 25.8

[실시예 12]

실시예 11의 소성 결정성 생성물 일부를 NH_4Cl 로 처리, 소성한다. 최종 결정성 생성물의 a 값은 1 이었다.

[실시예 13]

이 실시예에서는 X가 보론인 또다른 제올라이트를 제조한다. 50% NaOH 용액 1부와 H_2O 73.89 부의 용액에 붕산 2.23 부를 넣고, 여기에 HiSi 실리카 15.29 부와 헥사메틸렌이민 6.69 부를 넣는다. 반응 혼합물의 조성은 몰비에 관해 다음과 같다.

SiO_2/B_2O_3 = 12.3
 $OH-/SiO_2$ = 0.056
 H_2O/SiO_2 = 18.6
 K/SiO_2 = 0.058
 R/SiO_2 = 0.30

(여기서 R은 헥사메틸렌이민)

반응 혼합물을 스테인레스강 반응기에 넣고 $300^\circ C$ 에서 휘저으면서 9일간 결정화, 결정성생성물을 여과, 수세, $120^\circ C$ 에서 건조한다. 소성($540^\circ C$, 6시간) 물질의 흡착용량은 다음과 같다;

H_2O 14.4 wt %
 사이클로헥산 4.6 wt %
 n - 헥산 14.0 wt %

소성 결정성 물질의 표면적은 $438 m^2/g$ 이었다.

소성물질의 화학조성은 다음과 같다;

[표 12]

성분	wt %
N	2.48
Na	0.06
Boron	0.83
Al_2O_3	0.50
SiO_2	73.4
SiO_2/Al_2O_3, 몰비	= 249
$SiO_2/(Al+B)_2O_3$, 몰비	= 28.2

[실시예 14]

실시예 13의 소성 결정성 생성은 일부를 알파 테스트한 결과 알파값은 5 이었다.

[실시예 15]

벤젠 WHSV 17 hr⁻¹, 벤젠/프로필렌 몰비 3 그리고 압력 2170 kPa(300 psig)조건에서 이 발명의 제올라이트와 ZSM-12를 사용하여 벤젠을 프로필렌으로 알킬화한다.

소듐 알루미늄에이트 1.00 부, 50% NaOH 1.00부, Utrasil VN 3 8.54 부탈 이온 H_2O 44.19 부가 함유된 혼합물에 4.49 부의 헥사메틸렌이민을 넣어 이 발명의 제올라이트를 제조한다. 먼저 반응 혼합물을 $143^\circ C(290^\circ F)$ 까지 가열, 이 온도에서 휘젓는다. 결정화가 끝나면 증류하여 헥사메틸렌이민을 제거하고

잔여 액체를 여과하여 제올라이트 결정을 분리, 수세(탈 H₂O를 사용), 건조한다.

제올라이트 촉매 일부를 Al₂O₃ 와 혼합해 제올라이트 65 무게부, Al₂O₃ 35 부인 혼합물을 만들어, 여기에 물을 가해, 성형, 압축물을 만든다. 그리고는 질소중에서 540°C(1000°F)하고 질산암모늄 용액으로 이온 교환 그리고 공기중에서 540°F(1000°F) 소성하여 촉매를 활성화한다.

6도는 완전한 프로필렌 전환을 유지하는데 필요한 온도를 보여준다. 130°C에서 이 발명의 제올라이트는 등온조건에서 270 시간이나 노화되지 않았다. 7,8 도에는 이소프로필렌에 대한 선택도(IPBs)가 이 발명의 제올라이트 그리고 ZSM-12 의 경우에 대해 각각 나타나 있다. 이 발명의 제올라이트를 사용하면 IPBs에 대한 전체 선택도가 완전한 프로필렌 전환조건에서 ZSM - 12를 사용할 때인 90%와 비교했을 때 대략 100%에 이른다. 이러한 사실 이외에도 크로마토그래피로 분석한 결과 프로필렌은 낮은 IPB 선택도를 유도하는 ZSM-12 상에서 올리고머화함이 입증되었다.

9도에 나타난 자료는 이 발명의 제올라이트 ZSM-12 보다 디이소프로필벤젠(DIPB)제조시 더 활성임을 보여준다. 따라서, 벤젠을 프로필렌으로 알킬화할 때 이 발명의 제올라이트를 사용하면 생성물의 10%가 주로 DIPBs(메타와 파라 이성체)이다. 또한 9도에는 이 발명의 제올라이트를 사용했을 때(전체 탄화수소 생성물의 약 5wt%(ZSM-12를 사용했을 때 보다 (약 4%) 파라-DIPBs의 수율이 높음을 보여준다.

DIPBs는 하이드로퀴논(p-)와 레졸시놀 (m-)와 같은 디하이드록시벤젠류 제조시 유용한 중간체이다.

10도는 ZSM-12와 이 발명의 제올라이트를 사용한 반응 생성물에서 n-프로필벤젠/큐멘 비가 반응온도에 따라 변하는 상태를 보여준다.

이 발명의 제올라이트를 사용해 270 시간이상 반응 했을 때 n-프로필벤젠/큐멘의 비는 대략 160ppm을 유지하였으며, 98% + 프로필 전환율인 같은 조건에서 ZSM-12에 대해서는 700 ppm 수준이었다.

[실시예 16]

이 실시예에서는 이 발명의 제올라이트 존재하에 큐멘을 프로필렌으로 알킬화하여 디이소프로필벤젠류(DIPBs)를 제조한다.

알킬화반응 조건은 2170 kPa(300 psig), 150°C 그리고 1:1 몰비의 큐멘/프로필렌이다. 실험결과 81%의 전환율을 얻었으며, DIPBs 는 전환된 알킬화물 84% 나머지는 트리이소프로필벤젠(TIPB)으로 이루어져 있다. DIPBs는 파라(65%), 메타(34%), 오르토(1%)이다.

[실시예 17]

이 실시예에서는 이 발명의 제올라이트를 사용해 페놀을 a -C₁₄ 올레핀으로 알킬화해 알킬화 페놀의 혼합물을 얻는다. 알킬화는 1ℓ 들이 오토클레이브에서 올레핀 (400g(2.02 몰), 페놀 95g(1.01 몰), 촉매 38g[65 wt% MCM-22/35 wt% Al₂O₃ 바인더])을 사용해 진행한다.

반응시간은 2860 kPa(400 psig)의 질소중에서 177°C(350°F)온도하에 6시간이다. 분석결과 모노 -, 디 -, 트리 - 테트라데실 페놀이 존재하였다.

[실시예 18]

이 실시예에서는 루이스산인 AlCl₃ 와 제올라이트 베타를 사용해 벤젠을 1-도데칸으로 알킬화한다.

위의 방법은 USP 4,301,316에 기술되어 있다.

이성체 분포는 표111에 나타나 있다;

[표 13]

1 - 도데칸 알킬화 이성체 분포, wt %

알킬벤젠 이성체	AlCl ₃	제올라이트 베타
2	30	57
3	19	18
4	17	10
5	17	7
6	17	8

도데실벤젠 혼합물의 조성은 사용한 산촉매의 영향을 어느정도 받는다. 황산사용시 41 wt%의 2- 도데실 벤젠을, HF 사용시에는 20wt% 만을 얻는다. 이와 비슷한 결과는 비교적 큰, 즉, C₆₊, 알킬화제 사용시에도 얻어진다.

[실시예 19]

이 실시예에서는 이 발명의 제올라이트(실시예 15에서 제조한 것)와 제올라이트 β가 일부를 차지하는 촉매를 사용해 벤젠을 알파 - C₁₄ 올레핀(Shell's Neodene-14)으로 알킬화한다.

알킬화는 1ℓ 들이 오토클레이브 중에 올레핀 400g(2.0몰), 벤젠 79g(1.01몰), 촉매 38g을 넣어 2860kPa(400 psig)질소중에서 204°C(400°F)의 온도하에 6시간 반응한다.

이성체 분포는 표 IX에 나타나 있다.

[표 14]

알킬화 이성체 분포, wt %		
알킬벤젠 이성체	이 발명의 제올라이트	제올라이트 β
2	59.2	54.7
3	36.5	20.3
4	2.5	9.4
5	0.9	5.8
6	0.4	5.3
7	0.5	5.5

실시예 18, 19의 자료에 나타나 있듯이, 이 발명의 제올라이트를 알킬화촉매로 사용했을 때 같거나 비슷한 조건에서 루이스산이나 제올라이트 베타 알킬화촉매보다 2- 및 3- 알킬 이성체의 알킬화 생성물이 현저히 높게 생성된다.

탄소수 8-10 인 알킬촉매를 지닌 알킬화 생성물을 선형 알킬벤젠 술포네이트 합성세제의 조조시 유용한 중간체이다.

[실시예 20]

실시예 15에서 제조한 제올라이트와 제올라이트 β를 사용해 별도의 알킬화 A,B를 거의 같은 조건에서 진행하여 윤활기유를 제조한다. 각 촉매 조서물중에는 제올라이트 65%, 알루미늄 35%가 들어있다.

각 알킬화 반응은 1ℓ 들이 오토클레이브에 알파 C₁₄ 올레핀(Shell Neodene - 14) 400g(2.02몰), 벤젠79g(1.01몰)(벤젠/올레핀 몰비는 5:1), 촉매 38g을 넣고, 2860 kPa(400 psig)의 질소중에서 204°C(400°F)하에 6시간 실시한다.

다음의 표 X에는 윤활유 수율과 특성이 각각 나타나 있다.

[표 15]

촉매	실험 A	실험 B
	실시예 15	베타
윤활유 수율, wt%	77.0	37.0
윤활유 특성		
유동점, °F(°C)	-60(-51)	-60(-51)
운점, °F(°C)	-38(-39)	-50(-46)
KV(40°C), cSt	12.59	14.54
KV(100°C), cSt	3.151	3.471
VI	113	117

가스 크로마토그래피와 이온화 매스 스펙트럼(FIMS) 분석결과 이 발명의 촉매를 이용해 제조한 합성 윤활유에는 모노- 및 디-알킬 벤젠 화합물이 각각 67 및 33wt% 들어있는 혼합물이 함유되어 있었다. 그러나, 베타와 같은 다른 촉매는 알킬화를 촉진해 모노- 및 디-알킬 벤젠이 형성될 뿐 아니라 C₁₄ 올리고머화가 일어나 C₂₈ 올레핀이 형성되었다. 이 발명의 촉매를 사용하면 알킬화 선택도가 우수해질 뿐 아니라 활성이 있기 때문에 제올라이트 베타의 경우와 비교했을 때 유동점이 매우 낮고 운점이 낮은 윤활기유를

얻을 수 있다.

[실시예 21]

이 실시예에서는 나프탈렌을 알파 C₁₄ 올레핀으로 알킬화할 시 이 발명의 촉매와 제올라이트 베타의 활성을 비교한다. 반응은 알파 올레핀/나프탈렌 비율을 0.5:1로 하여 실시예 20의 절차를 따른다.

알킬화된 나프탈렌 윤활유의 수율은 약 94wt % 이고 생성물은 모노-, 디- 및 트리- 알킬 나프탈렌류 혼합물이 주류를 이루며 특성은 다음의 표 X I 과 같다;

[표 16]

촉매	이 발명의 제올라이트
윤활유 수율, wt%	94
윤활유 특성	
유동점, °F(°C)	< - 65(<-54)
KV(40°C), cSt	37.27
KV(100°C), cSt	5.894
VI	100

[실시예 22]

이 실시예는 비슷한 조건에서 벤젠(실시예 22C)과 비교했을 때 톨루엔(실시예 22A)과 크실렌(실시예 22B)와 같은 다른 방향으로 알파 C₁₄ 올레핀을 알킬화할 경우 이 발명의 제올라이트 촉매에 대한 우수한 활성과 선택도를 설명한다(표 X II);

[실시예 23]

이 실시예에서는 프로판올-촉진 BF₃ 촉매를 사용해 1-데켄을 올리고머화하여 얻은 올레핀계 공급액을 이용해 이 발명에 따른 알킬화를 수행한다. 사용한 촉매는 실시예 15에서 제조한 제올라이트 그리고 A₁₂O₃ 바인 더와 결합된 제올라이트이다.

반응기에 1-데켄, BF₃, 프로판올을 넣고 1-데켄을 올리고머화한다. 올리고머화 생성물을 처음에는 수산화나트륨으로 세정하고 수세한 다음에 진공증류장치에서 경질 생성물을 분리해 낸다.

그리고는, C₃₀ 올레핀 33 wt%, C₄₀ 올레핀 52wt%, C₅₀ 올레핀 15wt%가 함유된 1-데켄 올리고머 250g을 이 발명의 제올라이트 촉매를 사용해 벤젠 78g을 알킬화하는데 투입한다. 반응은 2860kPa(400 psig)질소중에서 204°C(400°F)의 온도하에 6시간 진행한다.

촉매를 경사분리하고 미반응 벤젠을 증류한 다음에 88wt%의 윤활유 수율을 얻었는데, 이는 12%의 벤젠이 알킬화되어 데켄 올리고머의 골격에 참여하였음을 뜻한다.

이는 IR 분석으로 다시 확인한다. 벤젠 알킬화 전후의 올리고머 특성은 표 X III에 나타나 있다;

[표 17]

실시예	22A	22B	22C
방향족 올레핀	톨루엔	크실렌	벤젠
C ₁₄ /방향족 몰비	C ₁₄	C ₁₄	C ₁₄
C ₁₄ /방향족 몰비	1	1	1
윤활유 수율, wt%	88.6	73.0	92.0
윤활유 특성			
유동점, °F(°C)	<-65(<-54)	<-65(<-54)	-45(-43)
온 점, °F(°C)	<-65(<-54)	<-52(<-47)	-44(-42)
KV(40°C), cSt	9.408	16.13	7.651
KV(100°C), cSt	2.205	3.393	2.265
VI	87	70	106

위의 결과는 알킬화 단계를 거치면 유동점과 온점이 매우 낮고 점도지수가 높으며 열 및 산화안정성이 뛰어난 것과 같은 특성을 지닌 벤젠-함유 합성 윤활기유를 얻을 수 있음을 보여준다.

[실시예 24]

이 실시예에서는 Cr/SiO₂ 촉매를 사용해 얻은 1-데켄 올리고머 생성물을 이용해 알킬화한다.

1-데켄, Cr/SiO₂를 올리고머화 반응기에 넣어 반응시키고, 생성물을 수거해 알킬화 반응기에 벤젠과 함께 넣는다.

알킬화반응은 촉매로 이 발명의 제올라이트 36g, 벤젠 95g, 데켄 올리고머 500g을 사용해 실시예 23의 절차를 따른다.

벤젠알킬화 전후의 데켄 올리고머 특성은 표 XIV에 나타나 있다;

[표 18]

프로세스	올리고머화	알킬화
윤활유 특성		
유동점, °F(°C)	<-65(<-54)	<-65(<-54)
운 점, °F(°C)	<-65(<-54)	<-65(<-54)
KV(40°C), cSt	25.73	33.03
KV(100°C), cSt	5.225	6.039
VI	138	131
생성물 품질		
288°C(550°F)에서 열안정성 % 점도감하	10.9	4.6
B - 10 산화안정성% 점도증가	120	80.6
ISC-IP분(180°C)	5.0	10.5

[실시예 25]

실시예 23과 비슷한 방법으로 400g 의 204-371°C(400-700°F) 증류액 (78wt%)(ZSM-5를 이용해 경질 올레핀을 올리고머화하여 제조한 것)을 이 발명의 촉매를 사용해 115g의 나프탈렌(12wt%)으로 알킬화한다.

생성된 370°C+(700°F+)으로 윤활유 수율은 54 wt%이다. 알킬화 나프탈렌 윤활기유의 특성은 다음의 표 XV에 나타나 있다;

[표 19]

프로세스	가솔린과 증류액으로 올려진 전환	알킬화
특 성		
유동점, °F(°C)	<-65(-54)	0(-18)
KV(40°C), cSt	---	152.6
KV(100°C), cSt	2.5	10.15
Sim. Dist., °F(°C)		
IBP/5%	300/375(149/191)	636/679(336/359)
10/20%	435/467(224/242)	701/732(372/389)
30/40%	488/509(253/265)	754/776(401/413)
50%	529(276)	799(426)
60/70%	553/583(289/306)	825/856(441/458)
80/90%	622/679(328/354)	894/948(479/509)
95%	725(385)	980(532)

(57) 청구의 범위

청구항 1

X-선 회절패턴이 명세서중 표1에 나타나 있는 값을 지닌 합성 다공질 결정성 제올라이트로 이루어진 촉매 존재하에 방향족 화합물과 최소한 한 종류의 알킬화제와 접촉하여 방향족 화합물을 알킬화하는 방법.

청구항 2

1항에서, 제올라이트의 X-선 회절패턴이 명세서중 표 II에 나타난 값을 지니는 방법.

청구항 3

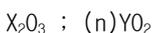
1항에서, 제올라이트의 X-선 회절패턴이 명세서중 표 III에 나타난 값을 지니는 방법.

청구항 4

1항에서, 제올라이트의 X-선 회절패턴이 명세서중 표 IV에 나타난 값을 지니는 방법.

청구항 5

1항에서, 몰비에 관한 제올라이트 조성이 다음과 같은 방법;



n은 최소한 약 10, X는 3가 원소, Y는 4가 원소.

청구항 6

5항에서, X가 Al, Y가 Si인 방법.

청구항 7

1항에서, 제올라이트의 평형 흡착용량이 사이클로hexan 증기에 대해 4.5wt% 이상이고 n-hexan 증기에 대해 10wt% 이상인 방법.

청구항 8

1항에서, 알킬화제가 탄소수 2-5인 최소한 한 종류의 불포화 지방족 그룹인 방법.

청구항 9

8항에서, 알킬화제가 프로필렌이고 방향족 화합물이 벤젠 및/또는 큐멘인 방법.

청구항 10

8항에서, 알킬화제가 에틸렌이고 방향족 화합물이 벤젠인 방법.

청구항 11

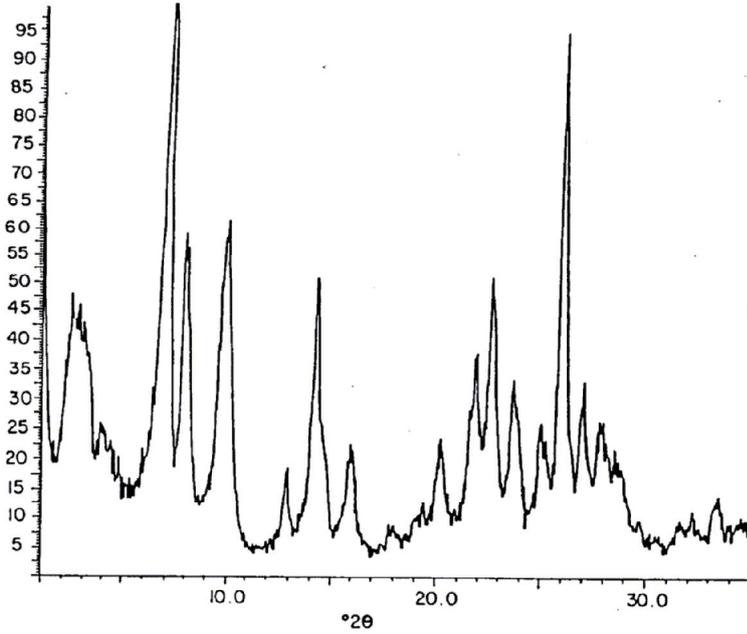
1항에서, 알킬화제가 탄소수 최소한 6인 지방족 사슬로 이루어진 방법.

청구항 12

1항에서, 알킬화 조건중 온도가 0-500℃, 압력이 20-25350 kPa(0.2-250 기압), WHSV가 0.1-500, 알킬화-가능 방향족 화합물/알킬화제 몰비가 0.1:1-50:1인 방법.

도면

도면1



도면2

