



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월14일  
(11) 등록번호 10-1520523  
(24) 등록일자 2015년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 2/66 (2006.01) C07B 63/00 (2006.01)  
C07C 15/085 (2006.01) C07C 7/04 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0020801  
(22) 출원일자 2011년03월09일  
심사청구일자 2013년01월22일  
(65) 공개번호 10-2012-0102912  
(43) 공개일자 2012년09월19일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020100017898 A\*  
US20020016520 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
김성균  
대전광역시 유성구 가정로 295, 3동 505호 (도룡동, LG사원아파트)  
이성규  
대전광역시 중구 서문로 96, 304동 1102호 (문화동, 센트럴파크)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 15 항

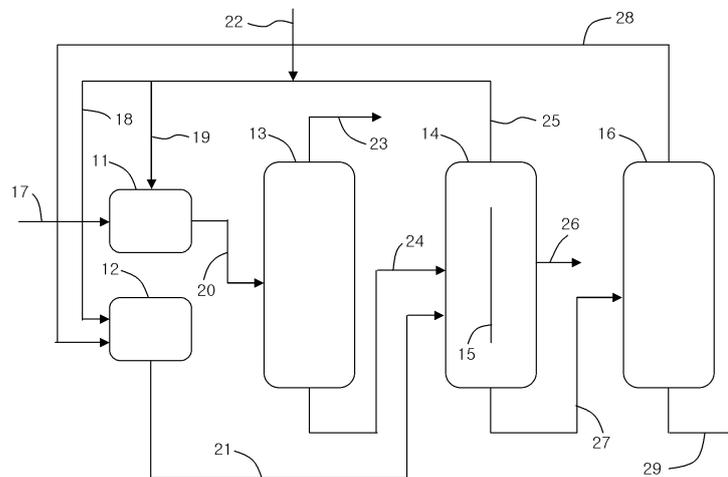
심사관 : 정다원

(54) 발명의 명칭 에너지 저소비를 위한 큐멘 제조장치 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은 에너지 저소비를 위한 큐멘의 제조장치 및 제조방법에 관한 것으로, 벤젠과 프로필렌을 반응시켜 크루드 큐멘을 생성하는 알킬레이션 반응부; 벤젠과 폴리소프로필렌을 반응시켜 크루드 큐멘을 생성하는 트랜스 알킬레이션 반응부; 분리벽에 의해 병렬 분리된 제1 및 제2분획화 구역과, 상기 제1 및 제2분획화 구역의 상부와 하부에 각각 분리되지 않은 탑정구역 및 탑저구역을 포함하는 분리벽형 증류탑; 및 폴리소프로필렌을 증류하여 분리하는 폴리소프로필렌 킬럼을 포함하는 큐멘 제조장치를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**신준호**

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 407동 203호 (전  
민동, 엑스포아파트)

**이종구**

대전광역시 유성구 엑스포로339번길 320, 싸이언스  
빌 7동 202호 (원촌동)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

벤젠과 프로필렌을 반응시켜 크루드 큐멘을 생성하는 알킬레이션 반응부;

벤젠과 폴리이소프로필벤젠을 반응시켜 크루드 큐멘을 생성하는 트랜스알킬레이션 반응부;

분리벽에 의해 병렬 분리된 제1 및 제2분획화 구역과, 상기 제1 및 제2분획화 구역의 상부와 하부에 각각 분리되지 않은 탑정구역 및 탑저구역을 포함하는 분리벽형 증류탑; 및

폴리이소프로필벤젠을 증류하여 분리하는 폴리이소프로필벤젠 컬럼을 포함하며,

알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부는 물이 제거된 프레쉬(fresh) 벤젠을 도입하는 유입 스트림을 포함하는 것을 특징으로 하는 큐멘 제조장치.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

알킬레이션 반응부와 분리벽형 증류탑 사이에 형성되는 라이트 컷(light cut) 컬럼을 더 포함하는 큐멘 제조장치.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

라이트 컷 컬럼은 알킬레이션 반응부로부터 유입된 크루드 큐멘으로부터 경량물질을 제거하고, 경량물질이 제거된 크루드 큐멘을 분리벽형 증류탑으로 공급하는 것을 특징으로 하는 큐멘 제조장치.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

분리벽형 증류탑은 알킬레이션 반응부로부터 제1분획화 구역의 중단으로 유입되는 크루드 큐멘 함유 스트림, 및 트랜스알킬레이션 반응부로부터 제1분획화 구역의 하단으로 유입되는 크루드 큐멘 함유 스트림을 포함하는 것을 특징으로 하는 큐멘 제조장치.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

제5항에 있어서,

제1분획화 구역의 하단으로 유입되는 스트림의 온도는 제1분획화 구역의 중단으로 유입되는 스트림의 온도보다 높고, 제1분획화 구역의 하단으로 유입되는 스트림 및 제1분획화 구역의 중단으로 유입되는 스트림의 온도차는

10℃ 내지 100℃인 것을 특징으로 하는 큐멘 제조장치.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

분리벽형 증류탑은 탑정구역으로부터 유출되어 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환되는 벤젠 함유 스트림, 제2분획화 구역의 중단으로부터 유출되는 큐멘 스트림, 및 탑저구역으로부터 폴리이소프로필벤젠 컬럼으로 유출되는 폴리이소프로필벤젠 함유 스트림을 포함하는 것을 특징으로 하는 큐멘 제조장치.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

폴리이소프로필벤젠 컬럼은 상단에서 유출되어 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환되는 폴리이소프로필벤젠 함유 스트림을 포함하는 것을 특징으로 하는 큐멘 제조장치.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

알킬레이션 반응부의 가동조건은 온도 100℃ 내지 310℃, 압력 800 내지 5100 kPa인 것을 특징으로 하는 큐멘 제조장치.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

트랜스알킬레이션 반응부의 가동조건은 온도 100℃ 내지 270℃, 압력 800 내지 5100 kPa인 것을 특징으로 하는 큐멘 제조장치.

#### 청구항 12

프레쉬 벤젠의 물을 제거하는 단계;

물이 제거된 프레쉬 벤젠을 공급하는 단계;

벤젠과 프로필렌을 반응시켜 큐멘을 포함하는 스트림을 생성하는 단계;

벤젠과 폴리이소프로필벤젠을 반응시켜 큐멘을 포함하는 스트림을 생성하는 단계;

큐멘을 포함하는 스트림에서 경량 물질을 제거하는 단계; 및

경량 물질이 제거된 스트림에서 큐멘을 회수하는 단계를 포함하는 큐멘 제조방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

물을 포함하지 않는 알킬레이션 반응 및 트랜스알킬레이션 반응이 일어나는 것을 특징으로 하는 큐멘 제조방법.

#### 청구항 14

알킬레이션 반응부에서 벤젠과 프로필렌을 반응시켜 큐멘을 포함하는 스트림을 생성하는 단계;  
 트랜스알킬레이션 반응부에서 벤젠과 폴리이소프로필벤젠을 반응시켜 큐멘을 포함하는 스트림을 생성하는 단계;  
 알킬레이션 반응부의 유출 스트림을 라이트 컷 컬럼에 공급한 후 경량 물질을 제거하는 단계;  
 트랜스알킬레이션 반응부의 유출 스트림 및 라이트 컷 컬럼의 유출 스트림을 분리벽형 증류탑에 공급하되, 트랜스알킬레이션 반응부의 유출 스트림을 라이트 컷 컬럼의 유출 스트림보다 낮은 지점에서 공급하는 단계;  
 분리벽형 증류탑의 중간 지점에서 큐멘을 회수하고, 분리벽형 증류탑의 상부에서 벤젠을 분리하여 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환시키는 단계; 및  
 분리벽형 증류탑의 유출 스트림을 폴리이소프로필벤젠 컬럼에 공급한 후 폴리이소프로필벤젠을 분리하여 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환시키는 단계를 포함하는 큐멘 제조방법.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

제14항에 있어서,  
 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림의 온도는 라이트 컷 컬럼 유출 스트림의 온도보다 높고, 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림 및 라이트 컷 컬럼 유출 스트림의 온도차는 10℃ 내지 100℃인 것을 특징으로 하는 큐멘 제조방법.

**청구항 17**

제14항에 있어서,  
 프레쉬 벤젠을 분리벽형 증류탑으로부터 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환되는 벤젠 스트림에 공급하여 혼합하되, 물을 제거한 후 공급하는 것을 특징으로 하는 큐멘 제조방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서,  
 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부에서 물을 포함하지 않는 알킬레이션 반응 및 트랜스알킬레이션 반응이 일어나는 것을 특징으로 하는 큐멘 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 큐멘의 제조장치 및 제조방법에 관한 것으로, 특히 종래에 비하여 에너지 소비가 상대적으로 적은 큐멘의 제조장치 및 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 큐멘(또는 이소프로필벤젠)은 주로 페놀 및 아세톤의 제조에 사용되는 유용한 생성물이다. 큐멘은 인산으로 구조도를 함침시켜 제조된 고체 인산을 사용하는 촉매적 방법에 의해 제조되고 있다. 현재는, 더 낮은 투자 비용으로 더 질이 좋은 큐멘을 제조하기 위해 제올라이트 촉매가 사용되고 있다.

[0003] 일반적인 상업적 큐멘 제조 방법에서는, 액체 벤젠 및 액체 프로필렌이 알킬레이션 촉매를 함유하는 하나 이상

의 반응부를 포함하는 알킬레이션 구역 내로 충전된다. 벤젠의 폴리알킬레이션된 생성물의 생성을 최소화하기 위해, 4:1 내지 16:1, 더욱 바람직하게는 8:1의 벤젠 대 프로필렌 비율로, 반응 구역 전반에 걸쳐 과량의 물의 벤젠이 유지되어 왔다. 목적하는 이소프로필렌벤젠(큐멘)의 제조가 갖는 2개의 경쟁적 반응은 일부 상업적 방법에서 문제를 일으켜왔다. 이들 중 하나는 목적하는 모노알킬레이션 생성물(큐멘)이 아닌 폴리알킬레이션된 벤젠, 예를 들어, 디이소프로필렌 및 트리이소프로필렌의 형성이다. 이러한 경쟁 반응은 더 과량의 물의 벤젠을 사용함으로써 부분적으로 제어할 수 있다. 그러나, 트랜스알킬레이션 반응부는 폴리알킬레이션된 벤젠을 벤젠과 반응시켜, 추가적 큐멘을 형성하는데 사용된다. 충전되는 프로필렌 반응물에 대한 큐멘의 수득율 손실을 야기하는 또 다른 경쟁적 반응은, 심지어 과량의 물의 벤젠이 존재에서도 한정된 정도로 일어나는 프로필렌 이량체 및 삼량체와 같은 프로필렌 올리고머의 형성이다. 프로필렌 삼량체 및 일부 프로필렌 사량체는 큐멘과 같이 끓는다. 이러한 올레핀의 존재는 큐멘으로부터 폐놀을 제조하는데 사용되는 산화 반응을 방해하기 때문에, 이러한 올리고머화 부반응은 고순도의 생성물을 만들기 위해 최소화되어야만 한다.

[0004] 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부 유출물은 증류 컬럼을 사용하여 벤젠, 큐멘 생성물, 폴리이소프로필렌, 및 부산물 스트림을 분리하기 위한 분리 공정을 겪는다. 일반적으로 3개의 증류 컬럼이 사용된다. 첫 번째는 일반적으로 반응부 유출물로부터 과량의 벤젠을 회수하는데 사용되는 벤젠 컬럼이다. 대개 벤젠으로 이루어진 벤젠 컬럼 오버헤드(overhead) 유출물은 일반적으로 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환된다. 두 번째 증류 컬럼은 일반적으로 벤젠 컬럼 바닥물질로부터 큐멘 생성물을 회수하는데 사용되는 큐멘 컬럼이다. 큐멘 생성물은 일반적으로 큐멘 컬럼으로부터의 네트(net) 오버헤드 유출물이다. 큐멘 생성물은 폐놀 또는 아세톤 공정 등에 사용될 수 있고, 또는 저장소로 보내질 수 있다. 세 번째 증류 컬럼은 일반적으로 큐멘 컬럼 바닥물질로부터 폴리이소프로필렌의 재순환 스트림을 회수하는데 사용되는 폴리이소프로필렌 컬럼이다. 폴리이소프로필렌은 폴리이소프로필렌 컬럼으로부터의 오버헤드 유출물로서 회수되고, 일반적으로 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환된다. 높은 끓는점의 바닥물질, 중질 말단물질은 일반적으로 냉각되어 저장소로 보내진다.

[0005] 유동 공정 흐름성은 벤젠 컬럼 및 큐멘 컬럼을 단일 분리벽 컬럼으로 대체함으로써 개선된다. 결과적 이점은 에너지 필요량 및 총 단계수의 상당한 절감, 더 높은 큐멘 순도 및 벤젠 손실의 감소를 포함한다. 추가 이점은 감소된 단계수와 연관된 자본 비용의 감소, 교환기 표면적의 감소, 및 설비 카운트의 감소를 포함한다.

[0006] 분획화 컬럼을 위한 분리벽 또는 페티룩 형상(Petyluk configuration)은 Petyluk et al.에 의해 약 50년 전에 처음 도입되었다. 문헌[supplement to the chemical engineer(1992년 8월 27일)]의 14페이지에 기술된 바와 같이 이러한 기법을 사용하는 분획화 컬럼의 최근의 상업화가 더욱 연구를 재촉하였다.

[0007] 탄화수소 분리에서 분리벽 컬럼을 사용하는 것은 또한 특허 문헌에 기술되었다. 예를 들어, R.O. Wright에게 허여된 US 2,471,134는 메탄 내지 부탄 범위의 경질 탄화수소의 분리에서 분리벽 컬럼을 사용하는 것을 기술한다. V.A. Giroux에게 허여된 US 4,230,533는 분리벽 컬럼을 위한 제어 시스템을 기술하고, 벤젠, 톨루엔 및 오르쏘자일렌을 포함하는 방향족의 분리에서 분리벽 컬럼의 사용을 예시한다.

[0008] 하기하는 바와 같이, 큐멘 제조 방법에서 분리벽 컬럼을 사용하는 것은 분리벽 분획화 컬럼을 사용하지 않는 큐멘 제조 방법에 비해 상당한 이점을 제공한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 종래의 큐멘 제조장치 및 제조방법에 비하여 에너지 소비가 상대적으로 적은 큐멘의 제조장치 및 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 물을 포함하지 않아 알킬레이션 및 트랜스알킬레이션의 촉매 반응에서 물로 인한 악영향을 주지 않는 큐멘의 제조장치 및 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해, 벤젠과 프로필렌을 반응시켜 크루드 큐멘을 생성하는 알킬레이션

반응부; 벤젠과 폴리이소프로필벤젠을 반응시켜 크루드 큐멘을 생성하는 트랜스알킬레이션 반응부; 분리벽에 의해 병렬 분리된 제1 및 제2분획화 구역과, 상기 제1 및 제2분획화 구역의 상부와 하부에 각각 분리되지 않은 탑정구역 및 탑저구역을 포함하는 분리벽형 증류탑; 및 폴리이소프로필벤젠을 증류하여 분리하는 폴리이소프로필벤젠 컬럼을 포함하는 큐멘 제조장치를 제공한다.

[0012] 본 발명의 큐멘 제조시스템은 종래에 별도로 분리된 벤젠 컬럼과 큐멘 컬럼을 통합한 분리벽형 증류탑을 구비함으로써, 종래의 큐멘 제조시스템에 비하여 에너지 저소비 공정을 구현할 수 있다.

[0013] 본 발명의 큐멘 제조장치는 알킬레이션 반응부와 분리벽형 증류탑 사이에 형성되는 라이트 컷(light cut) 컬럼을 더 포함할 수 있는데, 라이트 컷 컬럼은 알킬레이션 반응부로부터 유입된 크루드 큐멘으로부터 경량물질을 제거하고, 경량물질이 제거된 크루드 큐멘을 분리벽형 증류탑으로 공급하는 역할을 한다.

[0014] 본 발명에서 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부는 물이 제거된 프레쉬(fresh) 벤젠을 도입하는 유입 스트림을 포함하는 것이 바람직하며, 이에 따라 알킬레이션 및 트랜스알킬레이션의 촉매 반응에서 물로 인한 악영향을 감소시킬 수 있다.

[0015] 본 발명에서 분리벽형 증류탑은 알킬레이션 반응부로부터 제1분획화 구역의 중단으로 유입되는 크루드 큐멘 함유 스트림, 및 트랜스알킬레이션 반응부로부터 제1분획화 구역의 하단으로 유입되는 크루드 큐멘 함유 스트림을 포함할 수 있는데, 이때 제1분획화 구역의 하단으로 유입되는 스트림의 온도는 제1분획화 구역의 중단으로 유입되는 스트림의 온도보다 높은 것이 바람직하며, 특히 제1분획화 구역의 하단으로 유입되는 스트림 및 제1분획화 구역의 중단으로 유입되는 스트림의 온도차는 10℃ 내지 100℃인 것이 바람직하다. 이와 같이, 트랜스알킬레이션 반응부의 유출 스트림이 갖는 열량(온도)을 활용함으로써, 에너지 소비를 더욱 절감할 수 있다.

[0016] 본 발명에서 분리벽형 증류탑은 탑정구역으로부터 유출되어 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환되는 벤젠 함유 스트림, 제2분획화 구역의 중단으로부터 유출되는 큐멘 스트림, 및 탑저구역으로부터 폴리이소프로필벤젠 컬럼으로 유출되는 폴리이소프로필벤젠 함유 스트림을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명에서 폴리이소프로필벤젠 컬럼은 상단에서 유출되어 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환되는 폴리이소프로필벤젠 함유 스트림을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명에서 알킬레이션 반응부의 가동조건은 온도 100℃ 내지 310℃, 압력 800 내지 5100 kPa인 것이 바람직하고, 트랜스알킬레이션 반응부의 가동조건은 온도 100℃ 내지 270℃, 압력 800 내지 5100 kPa인 것이 바람직하다.

[0019] 또한, 본 발명은 큐멘 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일 실시형태에 따른 큐멘 제조방법은 프레쉬 벤젠의 물을 제거하는 단계; 물이 제거된 프레쉬 벤젠을 공급하는 단계; 벤젠과 프로필렌을 반응시켜 큐멘을 포함하는 스트림을 생성하는 단계; 벤젠과 폴리이소프로필벤젠을 반응시켜 큐멘을 포함하는 스트림을 생성하는 단계; 큐멘을 포함하는 스트림에서 경량 물질을 제거하는 단계; 및 경량 물질이 제거된 스트림에서 큐멘을 회수하는 단계를 포함한다.

[0020] 본 발명에서는 물이 제거된 프레쉬 벤젠을 공급하여 물을 포함하지 않는 알킬레이션 반응 및 트랜스알킬레이션 반응이 일어남으로써, 알킬레이션 및 트랜스알킬레이션의 촉매 반응에서 물로 인한 악영향을 감소시킬 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 실시형태에 따른 큐멘 제조방법은 알킬레이션 반응부에서 벤젠과 프로필렌을 반응시켜 큐멘을 포함하는 스트림을 생성하는 단계; 트랜스알킬레이션 반응부에서 벤젠과 폴리이소프로필벤젠을 반응시켜 큐멘을 포함하는 스트림을 생성하는 단계; 알킬레이션 반응부의 유출 스트림을 라이트 컷 컬럼에 공급한 후 경량 물질을 제거하는 단계; 트랜스알킬레이션 반응부의 유출 스트림 및 라이트 컷 컬럼의 유출 스트림을 분리벽형 증류탑에 공급하되, 트랜스알킬레이션 반응부의 유출 스트림을 라이트 컷 컬럼의 유출 스트림보다 낮은 지점에서 공급하는 단계; 분리벽형 증류탑의 중간 지점에서 큐멘을 회수하고, 분리벽형 증류탑의 상부에서 벤젠을 분리하여 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환시키는 단계; 및 분리벽형 증류탑의 유출 스트림을 폴리이소프로필벤젠 컬럼에 공급한 후 폴리이소프로필벤젠을 분리하여 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환시키는 단계를 포함한다.

[0022] 본 발명에서는 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림의 온도는 라이트 컷 컬럼 유출 스트림의 온도보다 높은 것이 바람직하며, 특히 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림 및 라이트 컷 컬럼 유출 스트림의 온도차는 10℃ 내지 100℃인 것이 바람직하다. 이와 같이 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림이 갖는 열량(온도)을 활용함으로써, 에너지 소비를 더욱 절감할 수 있다.

[0023] 본 발명에서는 프레쉬 벤젠을 분리벽형 증류탑으로부터 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부로 재순환되는 벤젠 스트림에 공급하여 혼합하되, 물을 제거한 후 공급하는 것이 바람직하며, 이에 따라 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부에서 물을 포함하지 않는 알킬레이션 반응 및 트랜스알킬레이션 반응이 일어날 수 있다.

**발명의 효과**

[0024] 본 발명의 큐멘 제조시스템은 종래에 별도로 분리된 벤젠 컬럼과 큐멘 컬럼을 통합한 분리벽형 증류탑을 구비함으로써, 종래의 큐멘 제조시스템에 비하여 에너지 저소비 공정을 구현할 수 있다.

[0025] 또한, 트랜스알킬레이션 반응부의 유출 스트림이 갖는 열량(온도)을 활용함으로써, 에너지 소비를 더욱 절감할 수 있다.

[0026] 또한, 물을 제거한 후 프레쉬 벤젠을 공급함으로써, 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부에서 물을 포함하지 않는 알킬레이션 반응 및 트랜스알킬레이션 반응이 일어나며, 이에 따라 알킬레이션 및 트랜스알킬레이션의 촉매 반응에서 물로 인한 악영향을 감소시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 큐멘의 제조공정도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0028] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 큐멘의 제조공정도로서, 본 발명에서 큐멘을 제조하기 위한 장치는 크게 구분하여 알킬레이션 반응부(11), 트랜스알킬레이션 반응부(12), 라이트 컷 컬럼(13), 분리벽형 증류탑(14), 폴리이소프로필벤젠 컬럼(16) 등으로 구성된다.

[0030] 알킬레이션 반응부(11)에서는 반응식 1의 상측 반응과 같이, 알킬레이션 반응이 일어나며, 트랜스알킬레이션 반응부(12)에서는 반응식 1의 하측 반응과 같이, 트랜스알킬레이션 반응이 일어난다.

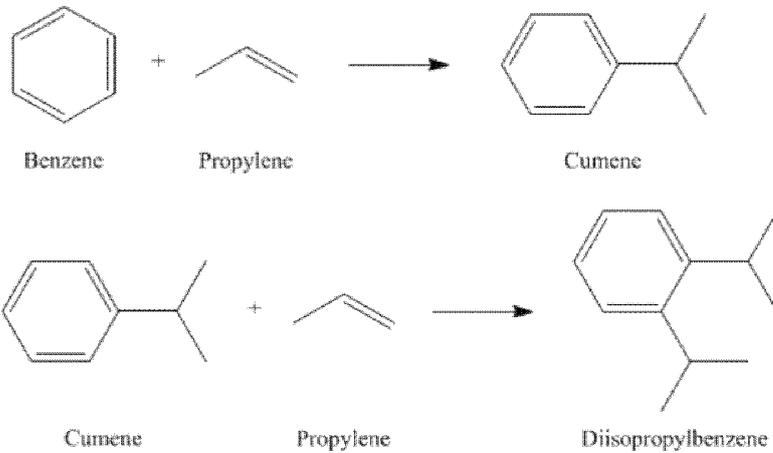
[0031] 알킬레이션 반응(alkylation reaction)은 벤젠과 프로필렌이 반응하여 큐멘이 생성되는 반응으로, 부산물로 큐멘과 프로필렌이 반응하여 디이소프로필벤젠(DIPB: diisopropylbenzene)이 생성될 수 있다.

[0032] 트랜스알킬레이션 반응(transalkylation reaction)은 DIPB, 트리이소프로필벤젠(TIPB: triisopropylbenzene) 등과 같은 폴리이소프로필벤젠(PIPB: polyisopropylbenzene)이 벤젠과 반응하여 큐멘으로 환원되는 반응이다.

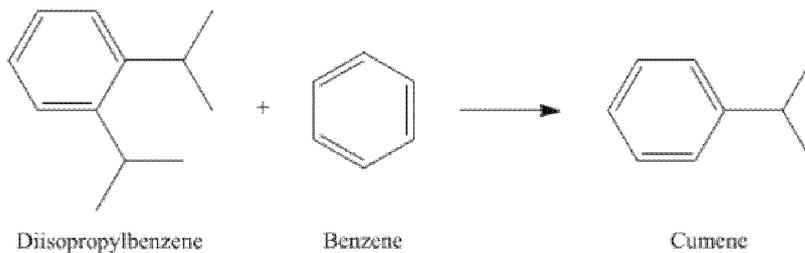
[0033]

[반응식 1]

Alkylation Reaction



Transalkylation Reaction



[0034]

[0035]

알킬레이션 반응부(11)로 큐멘의 합성원료인 프로필렌 및 벤젠이 각각 프로필렌 유입라인(17) 및 벤젠 유입라인(19)을 통해 도입된다.

[0036]

벤젠의 경우 분리벽형 증류탑(14)으로부터 벤젠 재순환 라인(25)을 통해 각각 알킬레이션 반응부(11) 및 트랜스알킬레이션 반응부(12)로 재순환되고, 벤젠 재순환 라인(25)의 어느 한 지점에서 프레쉬 벤젠 유입라인(22)이 합류되어 프레쉬 벤젠이 공급됨으로써 재순환 벤젠과 프레쉬 벤젠이 혼합되며, 이후 2개의 벤젠 유입라인(18, 19)으로 분리되어 각각 알킬레이션 반응부(11) 및 트랜스알킬레이션 반응부(12)로 유입된다.

[0037]

프레쉬 벤젠을 분리벽형 증류탑(14)으로부터 알킬레이션 반응부(11) 및 트랜스알킬레이션 반응부(12)로 재순환되는 벤젠 스트림에 공급하여 혼합하되, 물을 제거한 후 공급하는 것이 바람직하다. 프레쉬 벤젠의 물은 통상적인 물리적 또는 화학적 처리수단을 이용하여 제거할 수 있다.

[0038]

이에 따라 알킬레이션 반응부(11) 및 트랜스알킬레이션 반응부(12)에서는 물을 포함하지 않는 알킬레이션 반응 및 트랜스알킬레이션 반응이 일어날 수 있으며, 그 결과 알킬레이션 및 트랜스알킬레이션의 촉매 반응에서 물로 인한 악영향을 감소시킬 수 있다.

[0039]

일반적 프로필렌 공급원료는 거의 순수한 중합체 등급 물질이거나, 또는 일반적으로 정제 등급 프로필렌에서 볼 수 있는 바와 같은 상당량의 프로판을 함유할 수 있다. 일반적 벤젠 공급원료는 벤젠(최소 99.9 중량%) 및 톨루엔(최소 0.05 중량%)을 함유할 수 있다.

[0040]

알킬레이션 반응부(11)는 증기상, 액체상 또는 혼합상에서 작동될 수 있다. 액체 상에서 알킬레이션 반응부(11)를 작동하는 것이 바람직하다. 액체상 작동의 낮은 온도에서, 자일렌 불순물은 생성되지 않고, 우수한 질의 큐멘 생성물이 생성된다.

[0041]

알킬레이션 반응부(11)의 온도는 예를 들어 100℃ 내지 310℃, 바람직하게는 120 내지 280℃의 범위에서 선택되

고, 압력은 800 내지 5100 kPa, 바람직하게는 1000 내지 3900 kPa의 범위에서 선택될 수 있다.

- [0042] 알킬레이션 반응부(11)는 효과적인 양의 알킬레이션 촉매를 함유한다. 적절한 알킬레이션 촉매는 고체 산 촉매를 포함하고, 바람직하게는 고체 옥사이드 제올라이트이다. 예를 들어, 제올라이트 베타, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 모더나이트, 파우자사이트, 제올라이트 오메가, UZM-8, MCM-22, MCM-36, MCM-49 및 MCM-56 등을 사용할 수 있다. 알킬레이션 반응부, 작동 조건 및 촉매는 당업계에 공지되었으므로, 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다.
- [0043] 알킬레이션 반응부(11)에서, 벤젠은 프로필렌으로 알킬레이션되어 이소프로필벤젠, 즉 큐멘을 형성한다. 이때, 부산물로서 주로 2-치환 및 3-치환 프로필벤젠인 일부 폴리이소프로필벤젠 역시 형성된다. 16 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 다른 중질 방향족 부산물 역시 형성될 수 있다. 벤젠은 알킬레이션기로 과량 유입되어, 실질적으로 모든 프로필렌이 반응된다. 따라서, 알킬레이션 반응부 유출 스트림은 주로 벤젠, 큐멘 및 폴리이소프로필벤젠 등을 함유한다.
- [0044] 트랜스알킬레이션 반응부(12)로는 벤젠 유입라인(18) 및 폴리이소프로필벤젠 재순환 라인(28)을 통해 벤젠 및 폴리이소프로필벤젠이 도입된다. 벤젠의 경우 상술한 바와 같이, 분리벽형 증류탑(14)으로부터 벤젠 재순환 라인(25)을 통해 재순환되는 벤젠과 프레쉬 벤젠 유입라인(22)을 통해 공급되는 프레쉬 벤젠이 혼합된 후, 벤젠 유입라인(18)을 거쳐 유입된다. 폴리이소프로필벤젠은 알킬레이션 반응부(11) 내에서 생성되고, 폴리이소프로필벤젠 컬럼(16)으로부터 분리된 후, 폴리이소프로필벤젠 재순환 라인(28)을 통해 재순환되어 유입된다.
- [0045] 트랜스알킬레이션 반응부(12)에서는 폴리이소프로필벤젠을 벤젠으로 트랜스알킬레이션시킴으로써 추가 큐멘을 형성하며, 이에 따라 최종적으로 큐멘의 생산성을 좋게 한다.
- [0046] 적절한 조건 및 촉매는 알킬레이션 반응부(11)에서 기술한 바와 동일할 수 있다. 적절한 트랜스알킬레이션 촉매의 예는 제올라이트 베타, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 모더나이트, 파우자사이트, 제올라이트 오메가, UZM-8, MCM-22, MCM-36, MCM-49 및 MCM-56이다. 온도는 예를 들어, 100℃ 내지 270℃의 범위에서 선택되고, 압력은 800 내지 5100 kPa, 바람직하게는 1000 내지 3900 kPa의 범위에서 선택될 수 있다. 트랜스알킬레이션 반응부, 작동 조건 및 촉매는 당업계에 공지되었으므로, 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다.
- [0047] 트랜스알킬레이션 반응부(12)로부터의 유출 스트림은 주로 벤젠, 큐멘, 에틸벤젠 및 폴리에틸벤젠 등을 함유한다.
- [0048] 라이트 컷 컬럼(13)으로는 알킬레이션 반응부 유출 스트림이 알킬레이션 반응부 유출라인(20)을 통해 유입된다.
- [0049] 라이트 컷 컬럼(13)의 상부로는 프로판 등과 같은 경량 물질이 경량 물질 유출라인(23)을 통해 제거된다. 라이트 컷 컬럼(13)의 하부로는 벤젠, 큐멘, PIPB 등의 혼합물이 유출된다.
- [0050] 분리벽형 증류탑(14)으로는 라이트 컷 컬럼 유출 스트림 및 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림이 각각 라이트 컷 컬럼 유출라인(24) 및 트랜스알킬레이션 반응부 유출라인(21)을 통해 유입된다.
- [0051] 분리벽형 증류탑(14)은 기존에 별도로 분리된 벤젠 컬럼과 큐멘 컬럼을 하나로 병합한 증류 컬럼으로, 분리벽형 증류탑(14)을 사용함으로써 일반적인 2개의 연속적 컬럼에 비해 에너지 소비를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 총 단계의 수도 감소시킬 수 있다.
- [0052] 분리벽형 증류탑(14)은 분리벽(15)에 의해 병렬 분리된 제1 및 제2분획화 구역과, 상기 제1 및 제2분획화 구역의 상부와 하부에 각각 분리되지 않은 탑정구역 및 탑저구역을 포함한다.
- [0053] 분리벽형 증류탑(14) 내에는 분리벽(15)을 통해 2개의 병렬 구역이 존재한다. 제1분획화 구역은 분리벽형 증류탑(14)의 왼쪽 및 중간섹션의 상당 부분을 차지한다. 실제로 분리벽형 증류탑(14)의 왼쪽 또는 오른쪽으로의 구역의 배치는 중요하지 않다. 제1분획화 구역은 수직으로 배치되는 분리벽(15)에 의해 분리벽형 증류탑(14) 횡단면의 나머지 반을 차지하는 제2분획화 구역으로부터 분리된다. 분리벽(15)은 꼭 증류탑(14)의 중앙에 위치할 필요는 없고, 2개의 구역은 횡단 면적 또는 모양이 서로 다를 수 있다. 분리벽(15)은 증류탑(14)의 큰 수직 부분을 2개의 병렬 구역으로 나눈다. 2개의 구역은 이러한 분리벽(15)의 높이에 대해 서로간에 분리되나, 분리벽형 증류탑(14)의 상하 말단부 모두에서 연통한다. 분리벽(15)을 통하여 2개의 구역 사이에 직접적 증기 또는 액체의 흐름은 없지만, 구역의 상부 말단은 바람직하게는 추가 트레이를 갖는 분리되지 않은 구역을 포함하는 증류탑의 내부 쪽으로 개방된다. 증기 흐름은 바람직하게는 제한되거나 제어되지만, 액체는 2개 섹션의 바닥에서 분리벽(15) 아래를 이동할 수 있다. 따라서, 증기 및 액체는 분리벽형 증류탑(14)의 2개 구역 사이에서 분리벽

(15) 주위를 자유롭게 움직일 수 있다.

- [0054] 작동 중에, 유입된 혼합물은 제1분획화 구역에서 분리되는데, 더욱 휘발성인 화합물은 왼쪽의 제1분획화 구역에서 나와 위쪽을 향해 이동하여, 분리벽형 증류탑(14)의 분리되지 않은 상부로 나오게 된다. 제1분획화 구역에서 처럼, 오른쪽 제2분획화 구역의 상부 말단은 분리벽형 증류탑(14)의 상부 섹션과 개방 연통하고, 전체 증류탑 횡단면을 가로질러 연장되는 추가적 트레이를 선택적으로 포함할 수 있다.
- [0055] 유입된 혼합물은 분리벽형 증류탑(14) 내의 양상을 결정하는데 중요한 인자인 끓는점 또는 상대적 휘발성에 따라 분리될 것이다. 상대적으로 낮은 끓는점(80.1℃)을 갖는 성분은 벤젠이다. 중간 범위의 끓는점(152.7℃)을 갖는 성분은 목적하는 생성물인 큐멘이다. 상대적으로 높은 끓는점을 갖는 성분은 폴리이소프로필벤젠 및 임의의 중질 방향족이다.
- [0056] 라이트 컷 컬럼 유출 스트림 및 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림은 분리벽형 증류탑(14)의 중간섹션의 왼쪽면의 상부 부분을 차지하는 제1분획화 구역 내로 도입된다. 유출 스트림은 도입되기 전에 합쳐질 수 있지만, 분리벽형 증류탑(14)을 따라 서로 다른 높이에서 유출물을 도입함으로써 이점을 얻을 수 있다.
- [0057] 구체적으로, 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림을 라이트 컷 컬럼 유출 스트림과 비교하여 분리벽형 증류탑(14)을 따라 상대적으로 더 낮은 높이에서 도입하는 것이 바람직하다.
- [0058] 또한, 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림의 온도는 라이트 컷 컬럼 유출 스트림의 온도보다 높은 것이 바람직하다. 특히 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림 및 라이트 컷 컬럼 유출 스트림의 온도차는 10℃ 이상, 바람직하게는 40℃ 이상인 것이 유리하다.
- [0059] 분리벽형 증류탑(14)에서는 하부에서부터 상부 쪽으로 온도가 감소하는 온도 구배가 형성되는데, 상술한 바와 같이 라이트 컷 컬럼 유출 스트림의 온도보다 높은 온도를 갖는 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림을 라이트 컷 컬럼 유출 스트림의 유입 위치보다 낮은 위치에, 즉 고온이 필요한 증류탑(14)의 하부 쪽으로 공급할 경우, 고온의 스트림이 갖는 열량이 증류에 활용되어 그만큼 증류에 소요되는 에너지 소비를 줄일 수 있다. 즉, 높은 온도의 스트림을 하부 쪽으로 도입함으로써, 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림이 갖는 열량(온도)을 적극적으로 활용하여 에너지 소비를 더욱 절감할 수 있다.
- [0060] 일 구체예에서, 분리벽형 증류탑(14)은 오버헤드 압력이 22 kPa이고 38℃가 되도록 작동될 수 있다.
- [0061] 유입물 내의 벤젠은 제1분획화 구역에서 위쪽으로 유도되어, 분리벽형 증류탑(14)의 상부 섹션으로 들어가, 상부 및/또는 상측부에서 제거될 수 있다. 분리벽형 증류탑(14)의 상부로부터 제거되는 벤젠은 재순환 라인(25)을 통해 유출되고, 프레쉬 벤젠 유입라인(22)을 통해 유입되는 프레쉬 벤젠과 혼합된 후, 벤젠 유입라인(18, 19)을 통해 각각 알킬레이션 반응부(11) 및 트랜스알킬레이션 반응부(12)로 공급될 수 있다. 또한, 도면과 달리, 벤젠은 2개의 유출라인을 통해 유출된 후에 각 반응부(11, 12)에 독립적으로 재순환될 수도 있다.
- [0062] 분리벽형 증류탑(14)의 하부는 또한 분리되지 않은 구역을 포함한다. 이 구역은 제1 및 제2분획화 구역으로부터의 액체 유출 스트림을 수용할 수 있다. 이 하부 구역에서는 큐멘을 증기로서 위쪽으로 유도하는 한편, 덜 휘발성인 폴리이소프로필벤젠 및 중질 방향족을 하부로 농축시켜 분리벽형 증류탑(14)으로부터 제거하는 분별증류를 거치게 된다. 이러한 분리는 하부의 분리되지 않은 구역으로 증기를 제공하는 재비기(reboiler)를 사용하면 효과적이다.
- [0063] 생성물 큐멘 스트림은 분리벽형 증류탑(14)의 오른쪽 제2분획화 구역의 측부로부터 큐멘 유출라인(26)을 통해 회수된다. 바닥물질 스트림은 폴리이소프로필벤젠 분리 컬럼(16)으로 이동된다.
- [0064] 폴리이소프로필벤젠 컬럼(16)으로는 주로 폴리이소프로필벤젠 및 중질 방향족을 함유하는 분리벽형 증류탑 유출 스트림이 분리벽형 증류탑 유출 라인(27)을 통해 유입된다.
- [0065] 폴리이소프로필벤젠 컬럼(16)의 상부에서 분리되는 폴리이소프로필벤젠은 폴리이소프로필벤젠 재순환 라인(28)을 통해 트랜스알킬레이션 반응부(12)로 재순환된다. 폴리이소프로필벤젠 컬럼(16)의 하부에서 분리되는 중량 물질(Heavies)은 폴리이소프로필벤젠 컬럼 유출 라인(29)을 통해 유출되어 공정의 연료 등으로 사용된다. 일 구체예에서, 컬럼(16)은 오버헤드 온도가 128℃이고, 압력이 24 kPa가 되도록 작동될 수 있다.
- [0066] [실시예]
- [0067] 도 1과 같은 공정으로 큐멘을 제조하였다.

- [0068] 알킬레이션 반응부(11)에 프로필렌 유입라인(17) 및 벤젠 유입라인(19)을 통해 각각 프로필렌과 벤젠을 공급하였고, 두 원료가 반응하여 생성되는 큐멘을 포함하는 생성물을 이후 컬럼에서 정제하였다. 알킬레이션 반응부 유출 스트림은 142℃의 온도를 갖고, 79.1 톤/시간의 속도로 배출하였으며, 43.7 중량%의 벤젠 및 44.9 중량%의 큐멘을 함유하였다.
- [0069] 트랜스알킬레이션 반응부(12)에 벤젠 유입라인(18) 및 폴리이소프로필벤젠 재순환 라인(28)을 통해 벤젠과 폴리이소프로필벤젠을 공급하였고, 트랜스알킬레이션 반응을 거친 유출 스트림을 트랜스알킬레이션 반응부 유출라인(21)을 통해 분리벽형 증류탑(14)에 공급하였다. 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림은 184℃의 온도를 갖고, 29.7 톤/시간의 속도로 배출하였으며, 51.8 중량%의 벤젠 및 37.6 중량%의 큐멘을 함유하였다.
- [0070] 라이트 컷 컬럼(13)에 알킬레이션 반응부 유출라인(20)을 통해 알킬레이션 반응부 유출 스트림을 공급하였고, 프로판 등의 경량 물질은 경량물질 유출라인(23)을 통해 컬럼(13) 상부에서 제거하였으며, 컬럼(13) 하부로는 벤젠, 큐멘, 폴리이소프로필벤젠 등의 혼합물을 배출하였다.
- [0071] 분리벽(15)을 갖는 분리벽형 증류탑(14)에 라이트 컷 컬럼 유출라인(24) 및 트랜스알킬레이션 반응부 유출라인(21)을 통해 라이트 컷 컬럼(13)의 하부 유출 스트림 및 트랜스알킬레이션 반응부(12)의 유출 스트림을 공급하되, 트랜스알킬레이션 반응부(12)의 유출 스트림(온도 184℃)을 라이트 컷 컬럼(13)의 유출 스트림(온도 142℃)보다 낮은 위치로 공급하여 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림의 열량을 증류에 활용하였다.
- [0072] 분리벽형 증류탑(14)의 상부에서 벤젠을 회수하여 재순환 라인(25)를 통해 재순환시키되, 재순환 라인(25)의 일정 지점에서 프레쉬 벤젠 유입라인(22)을 통해 프레쉬 벤젠을 재순환 벤젠과 혼합시킨 후, 벤젠 유입라인(18, 19)를 통해 각각 알킬레이션 반응부(11) 및 트랜스알킬레이션 반응부(12)로 공급하였다. 이때 프레쉬 벤젠은 물을 먼저 제거한 후 재순환 벤젠과 혼합하였다.
- [0073] 분리벽형 증류탑(14)의 중간 지점에서 큐멘 유출라인(26)을 통해 제품 큐멘을 회수하였으며, 분리벽형 증류탑(14) 하부로는 폴리이소프로필벤젠 등을 배출하였다.
- [0074] 폴리이소프로필벤젠 컬럼(16)에 증류탑 유출라인(27)을 통해 분리벽형 증류탑(14)의 유출 스트림을 공급하였고, 컬럼(16)의 상부에서 폴리이소프로필벤젠을 회수하여 재순환 라인(28)을 통해 트랜스알킬레이션 반응부(12)로 재순환시켰으며, 컬럼(16)의 하부로는 나머지 중량 물질을 폴리이소프로필벤젠 컬럼 유출라인(29)을 통해 배출하였다.
- [0075] [비교예 1]
- [0076] 실시예 1과 동일하되, 라이트 컷 컬럼(13) 및 분리벽형 증류탑(14)을 설치하지 않고, 대신에 벤젠 컬럼 및 큐멘 컬럼을 설치하였다. 프레쉬 벤젠, 알킬레이션 반응부 유출 스트림, 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림을 이 높이 순서대로 벤젠 컬럼에 공급하였고, 벤젠 컬럼에서 경량 물질을 제거하면서 벤젠을 회수하여 재순환시켰으며, 큐멘 컬럼에서 큐멘을 회수하였다. 또한, 벤젠 컬럼에서 경량 물질과 함께 물을 제거하였다.
- [0077] [비교예 2]
- [0078] 실시예 1과 동일하되, 분리벽형 증류탑(14)을 설치하지 않고, 대신에 벤젠 컬럼 및 큐멘 컬럼을 설치하였다. 라이트 컷 컬럼 유출 스트림 및 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림을 벤젠 컬럼에 공급하되, 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림을 라이트 컷 컬럼 유출 스트림보다 높은 위치로 공급하였다. 벤젠 컬럼에서 벤젠을 회수하여 재순환시켰고, 큐멘 컬럼에서 큐멘을 회수하였다. 또한, 알킬레이션 반응부에 소량의 물을 허용하였다.
- [0079] [시험예]
- [0080] 표 1은 실시예 및 비교예의 공정에 대하여, 에너지 절감효과를 비교한 것으로, 절감효과는 비교예 1의 소모열량을 기준으로 하여 평가하였다.

표 1

	비교예 1	비교예 2	실시예
소모 열량(Gcal/hr)	12.67	13.48	9.38
절감 효과(%)	-	-6.39	26.0
컬럼 단수	64	64	64
큐멘 순도	0.999478	0.999478	0.999559
불순물 함유도(벤젠)	0	0	0

불순물 함유도(Cymene)	10 ppm	10 ppm	10 ppm
-----------------	--------	--------	--------

- [0082] 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 큐멘 제조시스템에서 분리벽형 증류탑을 적용하고, 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림을 알킬레이션 반응부 유출 스트림보다 낮은 위치로 공급함으로써, 약 26%의 에너지 절감효과를 얻을 수 있었다.
- [0083] 비교예 2의 경우, 벤젠 컬럼 및 큐멘 컬럼으로 분리된 장치 구성을 갖고, 트랜스알킬레이션 반응부 유출 스트림을 라이트 컷 컬럼 유출 스트림보다 높은 위치로 공급함에 따라 에너지 소비가 오히려 비교예 1보다 증가하였다.
- [0084] 이와 같이, 본 발명에서는 분리벽형 증류탑을 사용하고, 스트림 내에서 벤젠조성이 차지하는 비중보다는 스트림이 가지고 있는 열량(온도)를 활용함으로써, 종래의 큐멘 제조시스템에 비하여 현저한 에너지 절감효과를 얻을 수 있었다.
- [0085] 또한, 비교예 2의 경우 알킬레이션 반응시 소량의 물을 포함하나, 본 발명에서는 물을 제거한 프레쉬 벤젠을 공급함으로써, 알킬레이션 반응부 및 트랜스알킬레이션 반응부에서 물을 포함하지 않는 알킬레이션 반응 및 트랜스알킬레이션 반응이 일어나며, 이에 따라 알킬레이션 및 트랜스알킬레이션의 촉매 반응에서 물로 인한 악영향을 최소화시킬 수 있었다.

**부호의 설명**

- [0086] 11: 알킬레이션 반응부
- 12: 트랜스알킬레이션 반응부
- 13: 라이트 컷 컬럼
- 14: 분리벽형 증류탑
- 15: 분리벽
- 16: 폴리이소프로필벤젠 컬럼
- 17: 프로필렌 유입라인
- 18: 벤젠 유입라인
- 19: 벤젠 유입라인
- 20: 알킬레이션 반응부 유출라인
- 21: 트랜스알킬레이션 반응부 유출라인
- 22: 프레쉬 벤젠 유입라인
- 23: 경량 물질 유출라인
- 24: 라이트 컷 컬럼 유출라인
- 25: 벤젠 재순환라인
- 26: 큐멘 유출라인
- 27: 분리벽형 증류탑 유출라인
- 28: 폴리이소프로필벤젠 재순환라인
- 29: 폴리이소프로필벤젠 컬럼 유출라인

도면

도면1

