



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월13일
(11) 등록번호 10-2508569
(24) 등록일자 2023년03월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 2/32 (2006.01) B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) C07C 2/30 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 2/32 (2013.01)
B01J 31/143 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7019591
- (22) 출원일자(국제) 2017년12월06일
심사청구일자 2020년11월03일
- (85) 번역문제출일자 2019년07월05일
- (65) 공개번호 10-2019-0091518
- (43) 공개일자 2019년08월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/064841
- (87) 국제공개번호 WO 2018/106764
국제공개일자 2018년06월14일
- (30) 우선권주장
62/431,049 2016년12월07일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
W02015087303 A2

- (73) 특허권자
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
스미또모 가가꾸 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2초메 7반 1고
- (72) 발명자
소고 겐지
일본 도쿄도 104-8260 주오쿠 신카와 2초메 27-1
스미또모 가가꾸 가부시키키가이샤 내
셰이크 소헬 케이.
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 12 항

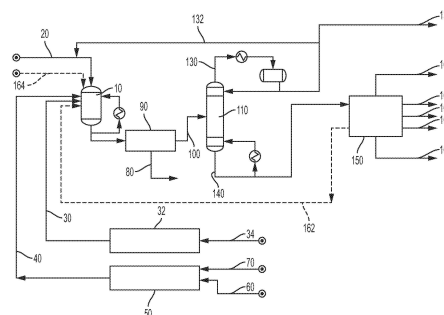
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **방오 성분을 사용한 선택적 에틸렌 올리고머화 방법**

(57) 요약

1-부텐을 선택적으로 제조하는 방법은 제 1 단계에서 적어도 하나의 방오제를 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물과 접촉시켜 적어도 하나의 방오성 화합물을 형성하는 단계를 포함한다. 방오성 화합물은 R1 기에 결합되고 R2 기에 결합되며 R3 기에 결합되는 중심 알루미늄 분자를 포함하는 구조를 포함할 수 있다. 상기 방법은 제 2 단계에서 방오성 화합물, 추가량의 알루미늄 알킬 화합물, 적어도 하나의 티타네이트 화합물 및 에틸렌을 반응기에 공급하여 에틸렌을 이량체화하는 단계를 추가로 포함한다. 상기 티타네이트 화합물은 방오성 화합물 및 추가량의 알루미늄 알킬 화합물의 스트림으로부터 분리된 스트림으로서 공급된다. 알루미늄 알킬 화합물의 합 대 티타네이트 화합물의 몰비는 1.5 이상 3.0 이하이다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 31/22 (2013.01)

C07C 11/08 (2013.01)

C07C 2/30 (2013.01)

B01J 2531/46 (2013.01)

C07C 2531/14 (2013.01)

C07C 2531/22 (2013.01)

(72) 발명자

장 중린

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

수 웨이

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

가시와메 요헤이

일본 도쿄도 104-8260 주오쿠 신카와 2초메 27-1
스미토모 가가꾸 가부시카가이샤 내

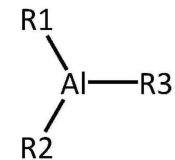
명세서

청구범위

청구항 1

1-부텐을 선택적으로 제조하는 방법으로서,

단계 1: 적어도 하나의 방오제를 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물과 접촉시켜, 하기 구조:



또는 이의 이량체 형태를 포함하는 적어도 하나의 방오성 화합물을 형성하는 단계로서,

상기 화학기 R1, R2 및 R3 중 하나 이상은 구조 $-O((CH_2)_nO)_mR4$ 를 포함하는 방오제이고, 여기서 n은 1 내지 20의 정수이고, m은 1 내지 100의 정수이고, R4는 하이드로카르빌기이고, 방오제를 포함하지 않는 상기 화학기 R1, R2 및 R3는 존재하는 경우 하이드로카르빌기인, 단계; 및

단계 2: 상기 적어도 하나의 방오성 화합물, 추가량의 상기 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물, 적어도 하나의 티타네이트 화합물, 및 에틸렌을 반응기에 공급하여 에틸렌을 이량체화시키고 1-부텐을 생성하는 단계를 포함하되,

상기 적어도 하나의 티타네이트 화합물을 상기 적어도 하나의 방오성 화합물 및 추가량의 상기 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물의 스트림으로부터 분리된 스트림 으로서 공급하고, 그리고

단계 1과 단계 2에서 사용된 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물의 합 대 단계 2에서 사용된 적어도 하나의 티타네이트 화합물의 몰비가 1.5 이상 3.0 이하인, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 단계 1에서, 상기 적어도 하나의 방오제를 과량의 상기 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물 과 접촉시켜, 상기 적어도 하나의 방오성 화합물 및 상기 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물의 나머지를 포함 하는 방오성 혼합물을 형성하고,

단계 2에서, 상기 방오성 혼합물, 상기 적어도 하나의 티타네이트 화합물 및 에틸렌을 상기 반응기에 공급하는, 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 단계 1에서 사용된 상기 적어도 하나의 방오제 대 단계 1과 단계 2에서 사용된 상기 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물의 합의 몰비는 0.01 이상 0.18 이하인, 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, n은 1 내지 5인, 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서, m은 1 내지 20인, 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 상기 R4는 1 내지 100 개의 탄소 원자를 갖는, 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 화학기 R1, R2 또는 R3에 존재하는 원자는 알루미늄 원자에 결합하여 킬레이트 고리를 형성하는 것인, 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 상기 화학기 R1, R2 및 R3 중 하나 이상은 포스포늄 모이어티를 포함하는 방오성 기인, 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 방오제는 테트라알킬 포스포늄 할라이드, 포스포늄 말로네이트, 트리헥실테트라데실포스포늄 할라이드, 테트라부틸포스포늄 할라이드, 테트라부틸포스포늄 테트라할로보레이트, 테트라부틸포스포늄 할라이드, 테트라부틸포스포늄 헥사할로포스페이트, 및 테트라부틸포스포늄 테트라할로보레이트 중 하나 이상을 포함하는, 방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서, 상기 화학기 R1, R2 및 R3 중 하나 이상은 설포네이트 모이어티를 포함하는 방오성 기인, 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 방오제는 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 나트륨 디옥틸술폰석시네이트, 테트라부틸포스포늄 메탄설포네이트, 테트라부틸포스포늄 p-톨루엔설포네이트, 헥사데실트리메틸암모늄 p-톨루엔설포네이트, 3-(디메틸(옥타데실)암모니오)프로판-1-설포네이트, 3,3'-(1,4-디도데실피페라진-1,4-디움-1,4-디일)비스(프로판-1-설포네이트), 및 3-(4-(tert-부틸)피리디니오)-1-프로판설포네이트 중 하나 이상을 포함하는, 방법.

청구항 12

제 2 항에 있어서, 상기 화학기 R1, R2 및 R3 중 하나 이상은 설포늄 모이어티를 포함하는 방오성 기인, 방법.

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 본원에 참고로 인용된 2016년 12월 7일자로 출원된 미국 가출원 제62/431,049호의 이익을 주장한다.

[0003] 분야

[0004] 본 발명의 구현에는 일반적으로 에틸렌 올리고머화에 사용되는 방법 및 촉매 시스템에 관한 것이고, 보다 구체적으로는 바람직하지 않은 중합을 감소시키는 에틸렌 올리고머화에 사용되는 방법 및 방오성 촉매 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 1-부텐 및 1-헥센은 중요한 석유 화학제품이며, 특히 폴리에틸렌 생산에 중요하다. 에틸렌 및 다른 알파-올레핀, 특히 1-부텐 및 1-헥센의 반응은 유용한 상업용 중합체인 다양한 등급의 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)을 형성한다. 1-부텐의 공급원은 증기 분해 장치(cracker) 또는 유동 촉매 분해 장치와 같은 탄화수소 분해 장치의 유출물로부터의 부텐 분획이다. 그러나, 이러한 유출물로부터 1-부텐을 단리하는 공정은 공정을 바람직하지 않게 만들 수 있는 여러 가지 어려운 공정 단계를 필요로 한다.

[0006] 몇몇 상업적 공정은 에틸렌을 1-부텐 및 1-헥센과 같은 알파-올레핀으로 선택적으로 올리고머화한다. 상업적으로 성공한 이량체화 공정은 문헌[A. Forestiere, 등, "Oligomerization of Monoolefins by Homogenous Catalysts", Oil & Science and Technology—Review de l'Institute Francais du Petrole, 페이지 663-664

(Volume 64, Number 6, 2009년 11월)]에 기재된 IFP(Institute Francais du Petrole)에 의해 개발된 Alphabuto1™ 공정이다. 이 공정은 에틸렌을 1-부텐으로 선택적으로 올리고머화하기 위한 공정 유체로서 1-부텐을 함유하는 버블-포인트 반응기를 사용한다.

[0007] 올리고머화 시스템에 알려진 문제점이 있다: 중합체 형성. 긴 체류 시간 및 고도의 발열 반응으로부터의 열 제거 불량은, 폴리에틸렌계 잔류물의 형성을 초래한다. 만성 오염의 부작용은, 부착된 중합체 잔류물을 제거하기 위해 점점 더 빈번하게 공정을 중단시키고, 유지 보수 비용을 증가시키는 것이다. 중합체 잔류물은 층 위에 층을 형성할 수 있으며, 결국 유체 흐름이 있는 위치의 개구와 포트를 막을 수 있다. 또한, 반응기의 벽을 따라 실시된 중합체 코팅은 절연체로서 작용할 수 있으며, 이는 반응기 시스템으로의 열 전달에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 중합체 침전물은 또한 반응 과정을 저해할 수 있는 잔류물을 수집할 수 있다.

[0008] 특히 까다로운 문제는 "핫 스팟(hot spot)"의 형성이다. 핫 스팟은 외부 냉각이 효과가 없고 촉매 활성이 높은 영역이다. 이는 공정 관리의 손실을 나타낸다. 핫 스팟은 부반응(중합을 포함함)을 유발하는 촉매 활성 물질을 포함하는, 수집된 중합체 영역에서 야기될 수 있다. 체크하지 않으면, 핫 스팟은 결국 냉각 용량의 손실, 폭주 중합(runaway polymerization) 반응 또는 둘 모두로 인해 공정 종료로 이어질 수 있다.

발명의 내용

[0009] 원하는 올리고머화 속도 및 원하는 반응 생성물을 형성하기 위한 선택성을 유지하면서 반응기 시스템 벽 및 튜브 상의 중합체 오염을 방지하기 위한, 효과적인 반응기 시스템 및 방법에 대한 지속적인 필요성이 존재한다.

[0010] 하나의 구현예에 따르면, 1-부텐을 선택적으로 제조하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 적어도 하나의 방오제를 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물과 접촉시켜, R1 기에 결합되고 R2 기에 결합하고 R3 기에 결합되는 중심 알루미늄 분자를 포함하는 적어도 하나의 방오성 화합물 또는 이의 유도체를 형성하는 제 1 단계를 포함한다. 화학기 R1, R2 또는 R3에 존재하는 원자는, 선택적으로 알루미늄 원자에 결합하여, 킬레이트 고리를 형성한다. 상기 공정은 적어도 하나의 방오성 화합물, 추가량의 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물, 적어도 하나의 티타네이트 화합물, 및 에틸렌을 반응기에 공급하여, 에틸렌을 이량체화시키는 제 2 단계를 포함한다. 적어도 하나의 티타네이트 화합물은 적어도 하나의 방오성 화합물 및 추가량의 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물의 스트림으로부터 분리된 스트림으로서 공급된다. 제 1 단계 및 제 2 단계에서 사용된 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물의 합 대 제 2 단계에서 사용된 적어도 하나의 티타네이트 화합물의 몰비는 1.5 이상 3.0 이하이다.

[0011] 본원에 기술된 구현예의 부가적인 특징 및 이점은 이하의 상세한 설명에서 설명될 것이고, 일부는 그 설명으로부터 당업자에게 용이하게 명백하거나, 이하의 상세한 설명 및 청구범위를 포함하여 설명된 실시예를 실시함으로써 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 하나 이상의 구현예에 따른 방오성 화합물 주입 시스템을 이용한 일반적인 개선된 에틸렌 올리고머화 방법의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 하나 이상의 구현예에 따른, 반응기 내로의 촉매 공급물 스트림 및 반응기 내로의 방오성 화합물 공급물 스트림의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 정의

[0014] 본 명세서에서 "방오제(antifouling agent)"라는 용어는, 중합체 오염을 방지하고 중합체 제거성을 개선하기 위해 공정, 보다 구체적으로는 도 1의 방오성 화합물 제조 섹션에 첨가되는 체제를 지칭하기 위해 사용된다.

[0015] 본 명세서에서 "방오성 화합물(antifouling compound)"이란 용어는, 방오제와 알루미늄 알킬 화합물의 반응에 의해 도 1의 방오성 화합물 제조 섹션에서 새로 형성된 알루미늄 화합물을 지칭하기 위해 사용된다.

[0016] 상세한 기술

[0017] 본 발명의 하나 이상의 구현예는 바람직하지 않은 중합에 의해 야기된 반응기 오염을 감소시키면서 1-올레핀을 형성하기 위한 에틸렌의 이량체화와 같은 에틸렌 올리고머화를 촉진시키는데 이용될 수 있는 반응기 및 촉매 시스템에 관한 것이다. 이러한 촉매 시스템은 때때로 본 명세서에서 "방오성 에틸렌 올리고머화 촉매 시스템" 또

는 "방오성 촉매 시스템"으로 지칭된다. 기술된 방오성 촉매 시스템은 적어도 하나의 티타네이트 화합물, 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물, 및 적어도 하나의 방오제 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다. 방오성 촉매 시스템은 하나 이상의 에테르 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 방오성 촉매 시스템은 바람직하지 않은 중합(때때로 본 명세서에서 "오염"으로 지칭됨)을 감소시키면서, 에틸렌을 선택적으로 올리고머화시켜 1-부텐 및 다른 고급 α -올레핀을 생성시킨다. 예를 들어, 반응기 오염은 유체 유동을 감소시키고 반응기 시스템 내의 유체가 원하는 속도로 흐르지 못하도록 부분적으로 또는 완전히 차단할 수 있는 고형 폴리에틸렌계 잔류물의 형성으로 인해 발생할 수 있다. 기재된 "방오성 에틸렌 올리고머화 촉매 시스템" 또는 "방오성 촉매 시스템"은, 반응 동안 오염을 완전히 제거하지 못할 수 있음을 이해해야 한다. 그러나, 이들 촉매 시스템은 오염을 감소시키고, 본 명세서에 설명된 방오제를 포함하지 않는 촉매 시스템에 비해 임의의 형성된 중합체를 용이하게 제거하게 한다. 또한, 본 명세서의 촉매 시스템은 1-부텐을 형성하기 위한 에틸렌 이량체화와 같은 에틸렌 올리고머화 반응에 유용할 수 있지만, 이들은 또한 다른 화학 반응의 촉매 작용에 유용할 수 있고, 본 명세서에 기재된 방오성 촉매 시스템은 이들의 용도가 에틸렌의 1-부텐으로의 이량체화로 제한된다고 간주되어서는 안된다.

[0018] 본 발명의 구현예에 따르면, 1-부텐은 에틸렌 이량체화를 통해 제조될 수 있다. 1-부텐 제조 방법에 따라, 에틸렌을 방오성 촉매 시스템과 접촉시켜 에틸렌을 이량체화시켜, 1-부텐을 형성할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 에틸렌 및 방오성 촉매 시스템은 반응기에 공급되어 혼합된다. 반응은 배치 반응으로서 또는 연속 교반 탱크 반응기 공정과 같은 연속 공정 반응으로서 수행될 수 있다. 구현예에 따르면, 반응기 내의 압력은 5 bar 내지 100 bar일 수 있고, 반응기 온도는 30°C 내지 180°C일 수 있다. 그러나, 특히 반응기 시스템의 특정 설계 및 반응물 및 촉매의 농도의 관점에서, 이러한 범위를 벗어나는 공정 조건이 고려된다.

[0019] 작동시, 반응기에 하나 이상의 티타네이트 화합물을 포함하는 방오성 화합물 주입 시스템은, 에틸렌 올리고머화 동안 방오성 화합물 및 촉매를 제공한다. 방오성 화합물과 촉매의 조합은 방오성 촉매 시스템을 형성한다. 도 1을 참조하면, 방오성 화합물 주입 시스템을 이용한 일반화된 개선된 에틸렌 올리고머화 공정의 개략도가 도시되어 있다. 에틸렌은 에틸렌 공급물 (20)로서 반응기 (10)로 공급되고, 여기서 에틸렌과 1-부텐 및 다른 고급 α -올레핀의 촉매화된 올리고머화가 일어난다. 또한, 반응기 (10)는 촉매 및 방오성 화합물 스트림 (40)을 포함하는 촉매 스트림 (30)을 위한 별도의 투입구를 갖는다. 방오성 화합물 스트림 (40)은 적어도 하나의 방오성 화합물과 적어도 하나의 공-촉매의 혼합물을 포함하며, 이는 적어도 하나의 알루미늄 알킬 화합물을 포함한다. 상기 혼합물은 방오제 보충 스트림 (60)에 제공된 방오제를, 공-촉매 보충(make-up) 스트림 (70)에 제공된 과량의 적어도 하나의 공-촉매와 접촉시킴으로써, 방오성 화합물 제조 구역 (50)에서 제조된다. 개별 투입구는 촉매와 방오성 화합물 간의 상호작용이 반응기 (10) 내에서 발생하도록 허용한다. 또한, 다른 구현예에서, 적어도 하나의 방오성 화합물 및 적어도 하나의 공-촉매는 별도의 스트림으로서 반응기 (10)에 도입될 수 있다. 또한, 촉매 스트림 (30)은 촉매 보충 스트림 (34)으로부터 공급되는 촉매 준비 섹션 (32)으로부터 반응기로 제공된다. 반응기 (10)에 이후, 폐 촉매 (80)는 촉매 제거 섹션 (90)에서 반응기 (10)를 나가는 스트림으로부터 분리된다. 폐 촉매 제거 후의 나머지 반응기 출구 스트림은, 에틸렌 재순환 컬럼 (110)에 제공되는 공정 스트림 (100)으로서 작용한다. 에틸렌 재순환 컬럼 (110)은 올리고머화를 위해 반응기 (10)로 되돌아가는 에틸렌 재순환 스트림 (132)으로서 재순환하기 위해 공정 스트림 (100)으로부터 잔류 에틸렌 (130)을 분리하거나, 또는 퍼징되어 연료 퍼징 스트림 (134)으로서 연료 시스템으로 이용된다. 에틸렌 재순환 컬럼 (110)을 나가는 비-에틸렌 스트림은 성분의 추가 분리를 위해 증류 섹션 (150)에 생성물 공정 스트림 (140)으로서 추가로 제공된다. 예를 들어, 증류 섹션 (150)은 생성물 공정 스트림 (140)을 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 및 무거운 컷 (heavy cut)을 포함하는 다수의 생성물 스트림 (160)으로 분리시킬 수 있다. 이러한 분리는 현재 또는 미래에 당업자에게 공지된 임의의 표준 기술에 따라 달성될 수 있다. 생성물 공정 스트림 (140)의 다양한 성분으로의 분리는, 생성물 공정 스트림 (140)의 구성 및 추가의 용도 또는 수집이 요구되는 생성물 공정 스트림 (140) 내의 특정 화학 종 또는 종에 기초하여 조정될 수 있고, 이는 명백한 일일 것이다. 증류 섹션 (150)은 또한 용매 재순환 스트림 (162)으로서 반응물 (10)로 재순환될 수 있는 생성물 공정 스트림 (140)으로부터 용매를 분리할 수 있다. 용매는 또한 용매 보충 스트림 (164)으로 반응기 (10)에 직접 도입될 수 있다.

[0020] 도 2를 참조하면, 반응기 (10)로의 촉매 공급물 스트림 (30)의 개략도가 제공된다. 촉매는 펌프 (36) 또는 다른 이동 수단에 의해 촉매 공급원으로부터 반응기 (10)로 제공된다. 적어도 하나의 구현예에서, 온-디맨드 방식(on-demand basis)으로 반응기 (10)에 공급하기 위한 촉매 저장소를 제공하는 촉매 저장 드럼 (38)이 제공된다. 촉매 저장 드럼 (38)은 반응기 (10)에 공급하기 위한 촉매 저장소를 유지하고, 촉매 보충 공급물 (34)로부터 재공급된다. 또한, 구현예에서, 필터 (42)는 촉매 공급원 또는 촉매 저장 드럼 (38)을 반응기 (10)에 연결하는 도관에 직렬로 제공된다. 필터 (42)는 촉매 스트림으로부터 미립자 또는 다른 외부 성분의 제거를 제공한다. 도 2

에 도시된 바와 같이, 촉매 공급원은 테트라하이드로푸란 (THF) 중의 티타네이트 착체일 수 있다.

[0021] 본 명세서 전체에 걸쳐, 논의된 촉매는 적어도 하나의 티타네이트 화합물을 포함한다. 그러나, 당업자라면 당업자에게 공지된 다른 촉매가 에틸렌 올리고머화 반응 및 방오성 화합물 주입 시스템에서 똑같이 이용될 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 니켈, 크롬, 지르코늄 또는 다른 금속 착체와 같은 전이 금속 착체를 기체로 하는 촉매 시스템은, 논의된 티타네이트 화합물에 추가로 또는 그에 대한 대체물로서 사용될 수 있다.

[0022] 도 2를 다시 참조하면, 반응기 (10)로의 방오성 화합물 공급물 스트림의 개략도가 제공된다. 적어도 하나의 방오성 화합물은 방오성 화합물 혼합 용기 (44)에서 제형화된 다음, 펌프 (36) 또는 다른 이동 수단에 의해 반응기 (10)에 제공된다. 하나 이상의 구현예에서, 적어도 하나의 방오제를 방오성 화합물 혼합 용기 (44)에서 과량의 적어도 하나의 공-촉매와 접촉시켜, 적어도 하나의 방오성 화합물과 적어도 하나의 공-촉매의 나머지의 혼합물을 형성한다. 방오제와 공-촉매의 방오성 화합물 형성 반응은, 방오제의 특정 구조에 근거하여 가변된다. 예를 들어, 방오제가 알콜인 경우, 반응은 공-촉매의 알킬기의 양성자 분해를 포함한다. 방오제 및 공-촉매로부터 방오성 화합물을 형성하는 반응은 기체를 형성시킬 수 있으며, 이는 오프 가스 스트림 (46)으로서 방오성 화합물 혼합 용기 (44)로부터 배출된다. 오프 가스 스트림 (46)으로서 배출을 위해 생성된 특정 가스는, 공-촉매의 구조에 따라 가변된다. 예를 들어, 트리에틸알루미늄은 방오성 화합물 형성 중에 에탄 가스를 생성한다. 방오성 화합물 및 과량의 공-촉매의 생성된 혼합물은 촉매로부터 분리된 주입물로서 반응기 (10)에 제공된다. 다른 구현예에서, 적어도 하나의 방오제는 동일하거나 더 적은 양의 적어도 하나의 공-촉매와 예비 혼합되어, 적어도 하나의 방오성 화합물을 함유하나 공-촉매 비함유인 혼합물을 형성한다. 그 다음, 생성된 혼합물을 추가량의 적어도 하나의 공-촉매와 함께 반응기 (10)에 제공한다. 이 경우에도, 혼합물 및 공-촉매는 촉매로부터 분리된 스트림으로서 제공된다. 이론에 구속되기를 바라지 않고, 방오성 화합물, 공-촉매 및 촉매를 합쳐된 스트림으로서 제공하는 것은 바람직하지 않은 오염을 증가시킬 수 있으며, 피해야 한다고 믿어진다.

[0023] 방오성 화합물 혼합 용기 (44)는 방오제와 공-촉매의 혼합으로부터 형성 중에 방오성 화합물의 온도 제어를 유지하기 위한 냉각 재킷 (144)을 추가로 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 냉각 재킷 (144)은 냉각수 입구 (146) 및 냉각수 리턴 (148)을 갖는 수냉을 포함하여, 일정하거나 원하는 온도 범위로 방오성 화합물 혼합 용기를 계속 유지한다. 혼합 용기의 내부 온도는 10°C 내지 90°C일 수 있다.

[0024] 하나 이상의 구현예에서, 방오성 화합물 혼합 용기 (44)는 압력 감쇄 밸브 (48)를 포함한다. 압력 감쇄 밸브 (48)는 과도한 가압의 경우 방오성 화합물 혼합 용기 (44)가 배기시키도록 작동 가능하다. 전술한 바와 같이, 방오성 화합물의 형성은 오프-가스 스트림 (46)으로서 통상적으로 배출되는 하나 이상의 오프-가스의 형성을 초래할 수 있고, 이는 방오성 화합물 혼합 용기 (44)의 과도한 가압을 야기할 수 있다. 방오성 화합물 혼합 용기 (44)의 과열을 피하기 위해, 압력 감쇄 밸브 (48)는 과도한 오프-가스 형성 또는 불충분한 오프-가스 수집 또는 통상적인 수단을 통한 배출의 경우에, 방오성 화합물 혼합 용기 (44)의 신속한 배기를 허용할 수 있다.

[0025] 시판되는 방오제는 물을 함유할 수 있기 때문에, 방오제는 알칸 용매와 혼합한 다음, 선택적으로 건조 층 (52)을 통과하여, 방오성 화합물 혼합 용기 (44)에 제공되기 전에, 방오제 보충 스트림 (60) 내의 방오제 중의 수분 함량을 제거 또는 감소시킨다. 하나 이상의 구현예에서, 알칸 용매는 헥산이다. 다양한 다른 구현예에서, 알칸 용매는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 이의 분지형 이성질체이다. 추가의 구현예에서, 알칸 용매는 사이클릭 알칸, 예컨대 사이클로헥산 또는 메틸사이클로헥산이다. 하나 이상의 구현예에서 방오제 중의 수분 함량은, 과량의 물이 방오성 촉매 시스템을 불활성화시킬 수 있기 때문에, 약 0.3 중량% (wt%) 미만으로 유지된다. 다른 구현예에서, 방오제 중의 수분 함량은 약 0.1 wt% 미만으로 유지된다. 건조 층 (52)은 방오제 보충 스트림 (60)으로부터 물을 제거하기 위한 건조제를 함유한다. 다양한 구현예에서, 건조제는 알루미늄이나 또는 실리카 상에 지지된 분자체 또는 나트륨 (Na)이다. 당업자는 방오제를 건조시키는 다른 수단이 공지되어 있으며 이들은 동일하게 구상된다는 것을 이해할 것이다.

[0026] 본 명세서에서 이전에 기술된 바와 같이, 기술된 방오성 촉매 시스템의 구현예는 하나 이상의 티타네이트 화합물을 포함할 수 있다. 티타네이트 화합물은 촉매로서 작용한다. 몇몇 티타네이트 화합물이 방오성 촉매 시스템에 포함될 수 있지만, 일부 구현예에서는 단일 티타네이트 화합물이 방오성 촉매 시스템에 포함될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 티타네이트 화합물은 알킬 오르토티타네이트일 수 있다. 알킬 오르토티타네이트는 구조식 $Ti(OR)_4$ 를 가지며, 여기서 R은 각 경우 독립적으로 선형, 분지형 또는 사이클릭 알킬기이다. 하나 이상의 구현예에서, 각각의 알킬기는 2 내지 8 개의 탄소 원자를 포함할 수 있으며, 여기서 각각의 R 기는 동일하거나 상이할 수 있다. 적합한 알킬 티타네이트는 테트라에틸 오르토티타네이트, 테트라이소프로필 오르토티타네이트, 테트라-n-부틸 오르토티타네이트 (때로는 티타늄 부톡사이드로 칭함) 및 테트라-2-에틸헥실 오르토티타네이트를

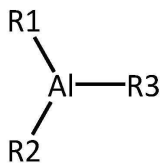
포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 방오성 촉매 시스템의 티타네이트 화합물은 테트라-n-부틸 오르토티타네이트로 이루어진다.

[0027] 또한 본 명세서에서 이전에 기술된 바와 같이, 기술된 방오성 촉매 시스템의 구현예는 하나 이상의 알루미늄 알킬 화합물을 포함할 수 있다. 알루미늄 알킬 화합물은 공-촉매로서 작용하고, 방오제와 조합하여 방오성 화합물을 형성한다. 알루미늄 알킬 화합물은 AIR'₃ 또는 AIR'₂H의 구조 (여기서, R'는 탄소수 1 내지 20의 선형, 분지형 또는 사이클릭 알킬기이다) 또는 알루미늄옥산 구조, 즉 트리알킬알루미늄 화합물의 부분 가수분해물을 가질 수 있다. 각각의 R'는 AIR'1R'2R'3의 화학식을 제공하는 독특한 것일 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 제한되는 것은 아니지만, 적합한 알루미늄 알킬 화합물은 트리알킬알루미늄을 포함할 수 있다. 트리알킬알루미늄은 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 또는 트리오틸알루미늄일 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 방오성 촉매 시스템의 알루미늄 알킬 화합물은 트리에틸알루미늄으로 이루어진다.

[0028] 본 명세서 전반에 걸쳐, 논의된 공-촉매는 알루미늄 알킬 화합물, 보다 구체적으로는 트리에틸알루미늄 (TEAL)이다. 그러나, 당업자는 다른 공-촉매가 방오성 화합물의 제형에 동등하게 이용될 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 메틸알루미늄옥산 (MAO), 트리메틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리오틸알루미늄, 또는 이들의 조합물이 논의된 알루미늄 알킬 화합물에 추가로 또는 그에 대한 대체물로서 사용될 수 있다.

[0029] 하나 이상의 구현예에서, 상기 방오제는 포스포늄 ([R1R2R3R4P]⁺), 설포네이트 ([ROSO₂]⁻), 설포네이트 ([R1R2R3S]⁺), 및 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 양쪽이온성 계면활성제를 포함하는 방오성 계면활성제 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 비이온성 계면활성제의 예로는 폴리옥시에틸렌 모노알킬 에테르 (CH₃(CH₂)₃₋₂₇(OC₂H₄)₁₋₂₅OH), 폴리옥시에틸렌 디알킬 에테르 (CH₃(CH₂)₃₋₂₇(OC₂H₄)₁₋₂₅O(CH₂)₃₋₂₇CH₃), 폴리옥시프로필렌 모노알킬 에테르 (CH₃(CH₂)₃₋₂₉(OC₃H₆)₁₋₂₅OH), 폴리옥시프로필렌 디알킬 에테르 (CH₃(CH₂)₃₋₂₇(OC₃H₆)₁₋₂₅O(CH₂)₃₋₂₇CH₃), 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌 블록 공중합체 (HO(C₂H₄O)₁₋₂₅(C₃H₆O)₁₋₂₅(C₂H₄O)₁₋₂₅H), 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체 (HO(C₃H₆O)₁₋₂₅(C₂H₄O)₁₋₂₅(C₃H₆O)₁₋₂₅H), 올리고글루코시드 모노알킬 에테르 (CH₃(CH₂)₃₋₂₇(OC₆H₁₀O₅)₁₋₃OH), 폴리옥시에틸렌 모노(알킬페닐) 에테르 (CH₃(CH₂)₃₋₂₇(C₆H₄)(OC₂H₄)₁₋₂₅OH), 글리세롤 알킬 에스테르, N,N,N',N'-테트라(폴리옥시알킬렌)-1,2-에틸렌디아민 ((H(O(CH₂)₂₋₃)₁₋₂₅)₂NCH₂CH₂N(((CH₂)₂₋₃O)₁₋₂₅H)₂), 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 알킬 에스테르, 예컨대 폴리소르베이트를 포함한다. 음이온성 계면활성제의 예로는 나트륨 스테아레이트 및 나트륨 4-(5-도데실) 벤젠설포네이트가 포함된다. 양이온성 계면활성제의 예로는 디메틸디옥타데실암모늄 클로라이드 및 디메틸디옥타데실암모늄 브로마이드를 포함한다. 양쪽이온성 계면활성제의 예로는 3-[(3-콜아미도프로필)디메틸암모니오]-1-프로판설포네이트, 코카미도프로필 하이드록시술타인, 코카미도프로필 베타인 및 포스파티딜에탄올아민이 포함된다.

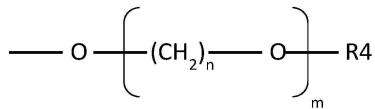
[0030] 방오성 촉매 시스템은 하나 이상의 방오성 화합물 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 유도체는 본 명세서에 기재된 방오성 화합물의 이량체, 삼량체, 올리고머, 중합체, 이성질체, 가수분해물과 같은 방오성 화합물의 유도체 구조를 지칭한다. 상이한 방오제는 알루미늄 알킬 화합물과 조합될 때 상이한 방오성 화합물을 형성한다는 것을 알 수 있을 것이다. 하나 이상의 구현예에서, 방오성 화합물은 제 1 화학기 R1, 제 2 화학기 R2 및 제 3 화학기 R3의 3 개 모두에 결합된 중심 알루미늄 분자를 포함할 수 있다. 화학 구조 #1은 방오제로부터 유도된 방오성 기를 나타내는 R1, R2 및 R3을 갖는 방오성 화합물의 일반화된 화학 구조를 나타낸다.



[0031] **· 화학 구조 #1-일반화된 방오성 화합물**

[0032] 하나 이상의 구현예에서, R1, R2, R3 중 하나 이상은 구조식 -O((CH₂)_nO)_mR4를 포함하는 방오성 기이며, n은 1

내지 20의 정수이다. 다양한 구현예에서, n은 1 내지 10, 1 내지 5, 또는 2 내지 3의 정수이고, m은 1 내지 100의 정수이고, R4는 하이드로카빌기이다. 다양한 구현예에서, n은 1 내지 10, 1 내지 5, 또는 2 내지 3의 정수이고, m은 1 내지 50, 1 내지 20 또는 1 내지 10의 정수이다. 방오성 기의 구조식 $-O((CH_2)_nO)_mR_4$ 는 화학 구조 #2로 도시된다. 중심 알루미늄 원자는 R4 하이드로카빌기에 대항하는 방오성 기의 말단 산소에 결합되어 있다. 본 명세서 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, 하이드로카빌기는 수소 및 탄소 원자로 구성되는 화합기를 지칭한다. 예를 들어, 하이드로카빌기는 선형, 분지형 또는 사이클릭일 수 있으며, 하나 이상의 알킬 모이어티, 하나 이상의 알케닐 모이어티, 하나 이상의 알키닐 모이어티, 아릴 모이어티 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다양한 구현예에서, R4는 1 내지 100 개의 탄소 원자, 2 내지 50 개의 탄소 원자, 또는 8 내지 28 개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기일 수 있다.

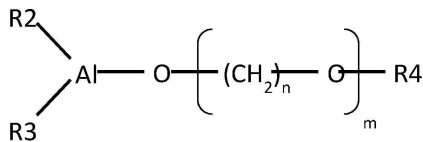


[0034]

[0035] **· 화학 구조 #2-방오성 기**

[0036] 본 명세서에서 앞서 기술한 바와 같이, R1, R2 및 R3 중 하나, 둘 또는 세 개 모두는 화학 구조 #2의 구조를 포함하는 방오성 기를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기재된 구현예에서, 방오성 기를 포함하지 않는 화학기 R1, R2 또는 R3은, 존재한다면, 하이드로카빌기이다. 예를 들어, R1은 화학 구조 #2로 도시된 구조를 갖는 방오성 기일 수 있고, R2 및 R3은 하이드로카빌기일 수 있다. 다른 구현예에서, R1 및 R2는 화학 구조 #2로 도시된 구조를 갖는 방오성 기일 수 있고, R3은 하이드로카빌기일 수 있다. 다른 구현예에서, R1, R2 및 R3은 화학 구조 #2로 도시된 구조를 갖는 방오성 기일 수 있다. R1, R2 및 R3 중 적어도 2 개가 하이드로카빌기 인 경우, 이들은 서로 동일하거나, 또는 상이한 하이드로카빌기일 수 있다. 또한, R1, R2 또는 R3 중 2 개 이상이 방오성 기인 경우, 방오성 기는 동일하거나 화학적으로 상이할 수 있다. 그러나, 이들은 각각 화학 구조 #2로 도시된 일반적인 구조를 가질 것이다. 다양한 구현예에서, 하이드로카빌기인 R1, R2 및 R3은 각각 1 내지 100 개의 탄소 원자, 2 내지 75 개의 탄소 원자, 또는 2 내지 50 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 예를 들면, R1, R2 또는 R3이 하이드로카빌기인 경우, 이들은 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸기와 같은 직쇄 알킬기, 또는 이소프로필 또는 이소부틸기와 같은 분지형 알킬기일 수 있다.

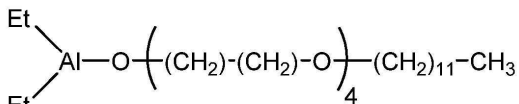
[0037] 예로서, R1이 방오성 기이고, R2 및 R3이 하이드로카빌기인 경우, 방오성 화합물의 일반화된 구조는 화학 구조 #3으로 나타낼 수 있다.



[0038]

[0039] **· 화학 구조 #3-일반화된 방오성 화합물의 예**

[0040] 하나 이상의 구현예에서, 상기 방오성 화합물은 에틸인 R1 기, 에틸기인 R2 기 및 구조식 $-O((CH_2)_nO)_mR_4$ (여기서, n = 2, m = 4이고, R4는 도데실기이다)를 갖는 방오성 기인 R3을 포함할 수 있다. 이러한 방오성 화합물은 $(CH_3CH_2)_2AlO(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_{11}CH_3$ 으로 기술될 수 있으며, 화학 구조 #4로 도시된 화학 구조를 갖는다 (여기에서, "Et"가 에틸기를 나타낸다).

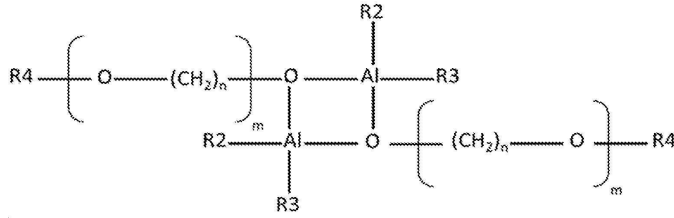


[0041]

[0042] **· 화학 구조 #4-방오성 화합물의 예**

[0043] 하나 이상의 구현예에서, 방오성 화합물은 본원에서 방오성 화합물의 유도체의 예로서 언급되는 이량체화된 형태로 존재할 수 있다. 제조된 방오성 화합물은 이량체화되고 비이량체화된 형태, 즉 비-결합된 형태로 존재할 수 있다. 예를 들면, 이량체화된 상태에서, 방오성 화합물은 화학 구조 #5로 나타낸 바와 같은 구조를 포함할 수 있다. 화학 구조 #5는 화학 구조 #3으로 도시된 방오성 화합물 구조의 이량체화된 구현예를 나타낸다. 이량

체화된 구현예에서, 결합은 방오성 화합물 분자의 중심 알루미늄 원자와 이웃하는 방오성 화합물 분자의 산소 원자 사이에서 형성될 수 있다. 화학 구조 #5에서 중심 알루미늄 원자는 그 중심 알루미늄 원자에 가장 가까운 이웃하는 방오성 화합물의 산소 원자에 결합되어 있는 반면, 다른 구현예에서는 이것은 일어나지 않을 수도 있지만, 중심 알루미늄 원자는 그 중심 알루미늄 원자에 가장 인접하지는 않은 이웃하는 방오성 화합물의 산소 원자와 결합할 수 있다.



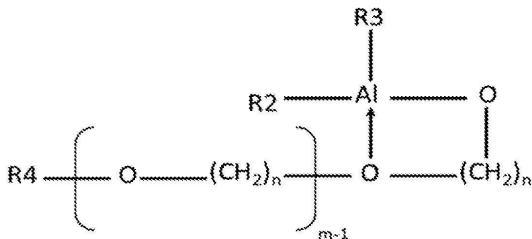
[0044]

[0045]

· 화학 구조 #5-이량체화된 방오성 화합물의 예

[0046]

하나 이상의 구현예에서, 방오성 화합물은 상이한 이성질체 상태로 존재할 수 있으며, 하나의 그러한 예는 화학 구조 #6으로 도시된다. 이성질체는 방오성 화합물의 유도체 구조의 예이다. 예를 들어, 화학 구조 #6으로 도시된 바와 같이, 방오성 화합물의 중심 알루미늄 원자는 단일 방오성 기의 2 개의 산소 원자에 결합되어 킬레이트 고리를 형성할 수 있다. 화학 구조 #6은 중심 알루미늄 원자에 가장 가까운 2 개의 산소 원자가 중심 알루미늄 원자와 결합되는 이성질체를 도시하고 있지만, 다른 구현예에서 다른 이성질체는 예를 들어 중심 알루미늄 원자가 방오성 화합물 분자의 중심 알루미늄 원자에 다른 산소 원자만큼 근접하지 않은 산소 원자와 결합을 형성할 때 형성된 이성질체를 형성할 수 있다. 예를 들어, 화학 구조 #6은 2 개의 산소 원자 및 n 개의 탄소 원자를 갖는 고리 구조를 나타내지만, 보다 큰 고리 구조가 3 개 이상의 산소 원자를 갖는 고리와 같은 다른 이성질체에서 형성될 수 있다. 화학 구조 #6으로 나타낸 바와 같은 기술된 방오성 화합물의 이성질체는 방오성 화합물로 간주되어, 화학 구조 #1로 도시된 기본 구조에 적합하다는 것을 이해해야 한다. 예를 들어, 중심 알루미늄 원자에 결합된 2 개의 산소 원자(산소 원자 둘 다 방오성기의 일부임)의 존재는 화학 구조 #1로 도시된 기본 구조와 일치하는 것으로 간주된다.



[0047]

[0048]

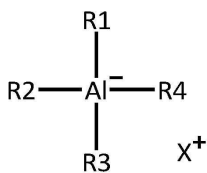
· 화학 구조 #6-방오성 화합물의 이성체의 예

[0049]

화학 구조 #3 내지 #6의 각각은 화학 구조 #2의 방오성 기를 갖는 방오성 화합물을 예시한다. 다양한 구현예에서, 화학 구조 #1의 일반화된 방오성 화합물의 중심 알루미늄 원자에서 R1 또는 R2 또는 R3에 다른 또는 추가의 방오성 기가 결합될 수 있음은 명백한 일일 것이다. 방오성 기에 대한 특정 비제한적인 추가의 예는, -NHR, -OC(O)R 및 -OS(O)OR과 같은 구조를 포함한다.

[0050]

또한, 방오성 화합물은 AlR1R2R3 (화학 구조 #1)과 이온성 계면활성제의 반응에 의해 형성된 알루미늄 착체일 수 있다. 생성된 방오성 화합물은 화학 구조 #7로 구조적으로 예시되어 있으며, 여기서 R4 및 X⁺는 이온성 계면활성제의 음이온성 및 양이온성 부분을 각각 나타낸다.



[0051]

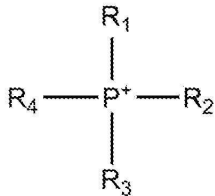
[0052]

· 화학 구조 #7-방오성 화합물의 예

[0053]

하나 이상의 구현예에서, 방오성 촉매 시스템은 하나 이상의 포스포늄 방오제를 포함한다. 포스포늄 방오제는

알루미늄 알킬 화합물과 조합되어 화학 구조 #7로 도시된 방오성 화합물을 형성할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 포스포늄 방오제는 화학 구조 # 8에 도시된 포스포늄 구조를 포함하는 임의의 화합물을 포함하며, 여기서 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 다른 모이어티를 포함할 수 있는 화학기를 나타내며 다양한 R 기는 동일하거나 서로 상이할 수 있다. 일반적으로, 포스포늄 방오제는 포스포늄 양이온이 음이온 화합물과 이온 결합을 형성하는 포스포늄 염으로서 방오성 촉매 시스템에 도입될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 포스포늄 방오제는 포스포늄 염, 또는 포스포늄 모이어티를 포함하는 양쪽이온성 화합물을 포함한다.



[0054]

[0055]

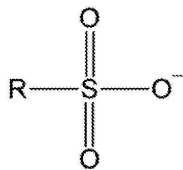
· 화학 구조 #8-일반화된 포스포늄 양이온

[0056]

적합한 포스포늄 방오제는, 제한 없이, 테트라알킬 포스포늄 염을 포함한다. 예를 들면, 방오제는 테트라알킬 포스포늄 할라이드 (예를 들어, 테트라부틸 포스포늄 할라이드), 포스포늄 말로네이트 (예를 들어, 테트라부틸 포스포늄 말로네이트), 트리헥실테트라데실포스포늄 할라이드 (예를 들어, 트리헥실테트라데실포스포늄 브로마이드), 테트라부틸포스포늄 할라이드 (예를 들어, 테트라부틸포스포늄 아이오다이드), 테트라부틸포스포늄 테트라할로보레이트 (예를 들어, 테트라부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트), 테트라부틸포스포늄 할라이드 (예를 들어, 테트라부틸포스포늄 클로라이드), 테트라부틸포스포늄 헥사할로포스페이트 (예를 들어, 테트라부틸포스포늄 헥사플루오로포스페이트), 또는 테트라부틸포스포늄 테트라할로보레이트 (예를 들어, 테트라부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트)를 포함할 수 있다. 본 명세서 전반에 걸쳐 사용되는 할라이드는, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 아이오다이드를 포함할 수 있고, ("할로"는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원소들을 포함할 수 있다). 하나 이상의 구현예에서, R 기, 즉, R₁, R₂, R₃, R₄는 선형, 분지형 또는 사이클릭 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴일 수 있으며, R 기는 동일하거나 서로 상이할 수 있다.

[0057]

하나 이상의 구현예에서, 방오성 촉매 시스템은 하나 이상의 설포네이트 방오제를 포함한다. 설포네이트 방오제는 알루미늄 알킬 화합물과 조합되어, 화학 구조 #7로 도시된 방오성 화합물을 형성할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 설포네이트 방오제는 화학 구조 #9로 도시된 구조를 포함하는 임의의 화합물을 포함하며, 여기서 R은 다른 모이어티를 함유할 수 있는 화학기를 나타낸다. 일반적으로, 설포네이트 방오제는 방오성 촉매계에 술폰산 염으로서 도입될 수 있으며, 설포네이트 음이온은 양이온 화합물과 이온 결합을 형성한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 설포네이트 방오제는 설포네이트 염 또는 설포네이트 모이어티를 포함하는 양쪽이온성 화합물을 포함한다.



[0058]

[0059]

· 화학 구조 #9-일반화된 설포네이트 음이온

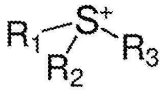
[0060]

적합한 설포네이트 방오제는 제한 없이 설포네이트 염을 포함한다. 예를 들어, 설포네이트 방오제로는 제한 없이 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 나트륨 디옥틸술폰석시네이트, 테트라부틸포스포늄메탄설포네이트, 테트라부틸포스포늄 p-톨루엔설포네이트, 및 (헥사데실)트리메틸암모늄 p-톨루엔설포네이트를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 적합한 방오제는 비-염 설포네이트, 즉 별개의 양이온 및 음이온으로 해리되지 않는 양쪽이온성 설포네이트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 방오제로서 적합한 비-염 설포네이트는 제한 없이 3-(디메틸(옥타데실)암모니오)프로판-1-설포네이트, 3,3'-(1,4-디도데실피페라진-1,4-디움-1,4-디일)비스(프로판-1-설포네이트) 및 3-(4-(tert-부틸)피리디니오)-1-프로판설포네이트를 포함한다.

[0061]

하나 이상의 구현예에서, 방오성 촉매 시스템은 하나 이상의 설포늄 방오제를 포함한다. 설포늄 방오제는 알루미늄 알킬 화합물과 조합되어, 화학 구조 #7로 도시된 방오성 화합물을 형성할 수 있다. 설포늄 방오제는 일반적으로 화학 구조 #10으로 도시되며, 여기서 R₁, R₂ 및 R₃은 다른 모이어티를 포함할 수 있는 화학기를

나타내며, 다양한 R 기, 즉 R₁, R₂ 및 R₃은 동일하거나 서로 상이할 수 있다. 일반적으로, 설포늄 방오제는 방오성 촉매계에 설포늄 염으로서 도입될 수 있으며, 여기서 설포늄 양이온은 음이온 화합물과 이온 결합을 형성한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 설포늄 방오제는 설포늄 염, 또는 설포늄 모이머를 포함하는 양쪽이온성 화합물을 포함한다.



[0062]

[0063]

• 화학 구조 #10-일반화된 설포늄 양이온

[0064]

하나 이상의 구현예에서, 방오성 촉매 시스템은 방오성 화합물의 하나 초과 분자 종을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 방오성 화합물은 1, 2 또는 3 개의 방오성 기를 포함할 수 있고, 다른 방오성 화합물은 상이한 수의 방오성 기를 포함한다. 이들 방오성 화합물 중의 혼합물은 하이드로카빌기 대 중심 알루미늄 원자에 부착된 방오성 기의 벌크 몰비에 의해 각각 특성화될 수 있는, 벌크 방오성 화합물을 형성할 수 있다. 예를 들어, 방오성 화합물의 반이 하나의 방오성 기와 2 개의 하이드로카빌기를 갖고, 방오성 화합물의 나머지 반은 2 개의 방오성 기와 하나의 하이드로카빌기를 갖는 경우, 하이드로카빌기 대 방오성 기의 벌크 몰비는 1:1인데, 이는 방오성 기에 대해 하이드로카빌기의 벌크한 동일 양이 있기 때문이다. 다양한 구현예에서, 하이드로카빌기 대 방오성 기의 벌크 몰비는 1:3 내지 2:1, 1:2 내지 2:1, 또는 1:1 내지 2:1일 수 있다.

[0065]

하나 이상의 구현예에서, 방오성 촉매 시스템은 중합체의 형성을 감소시키기 위해 하나 이상의 에테르 화합물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 에테르 화합물은 사이클릭 에테르, 예를 들어 테트라하이드로푸란 (THF), 1,4-디옥산, 테트라하이드로피란 (THP), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다.

[0066]

방오성 촉매 시스템은 적어도 하나의 티타네이트 화합물, 하나 이상의 알루미늄 알킬 화합물, 및 하나 이상의 방오성 화합물을 포함할 수 있다. 다양한 구현예에서, 전체 알루미늄 알킬 화합물 대 전체 티타네이트 화합물의 몰비는 1.5 내지 3.0, 또는 2.0 내지 3.0일 수 있다.

[0067]

다양한 구현예에서, 알루미늄 알킬 화합물과 접촉하게 되는 방오제, 대 알루미늄 알킬 화합물과 접촉하고 부가적으로 반응기에 제공되는 알루미늄 알킬 화합물들의 합에 대한 몰비는, 0.001:1 내지 0.5:1, 0.01 내지 0.18, 또는 0.01 내지 0.13일 수 있다.

[0068]

다양한 구현예에서, 총 티타네이트 화합물 대 총 에테르 화합물의 몰비는 1:20 내지 1:0, 1:10 내지 1:1, 또는 1:8 내지 1:3일 수 있다.

[0069]

진술한 방오성 촉매 시스템의 성분의 몰비는, 티타네이트 화합물 또는 알루미늄 알킬 화합물의 총량 대비, 방오성 촉매 시스템의 각 성분의 총량을 나타내는 것으로 이해되어야 하며, 여기서 "총" 양은 특정 성분 유형, 즉 티타네이트 화합물, 알루미늄 알킬 화합물, 에테르 화합물 또는 방오제로서 고려될 수 있는 방오성 촉매 시스템의 모든 종의 몰량을 지칭한다. 성분의 총량은 각각 티타네이트 화합물, 알루미늄 알킬 화합물, 에테르 화합물 또는 방오제인 2 종 이상의 화학 종을 포함할 수 있다.

[0070]

하나 이상의 구현예에서, 이론에 구애됨이 없이, 방오성 화합물의 산소 또는 질소와 같은 헤테로 원자는 촉매계에서 촉매로서 이용되는 티타네이트 화합물과 약한 배위를 형성할 수 있다고 믿어진다. 하나 이상의 구현예에서, 방오성 화합물의 알킬기 또는 다른 비교적 긴 사슬을 갖는 기가 티타네이트 화합물의 촉매 중심에 대한 에틸렌 접근을 방지하는 일정 용량(capacity)으로 작용할 수 있다고 믿어진다. 티타네이트 촉매 부위에 대한 에틸렌의 접근 제한은 에틸렌의 중합을 감소시켜 반응기 오염을 감소시킬 수 있다.

[0071]

하나 이상의 구현예에서, 촉매 시스템으로의 방오성 화합물의 도입은 크게 1-부텐 형성의 촉매 활성을 크게 감소시키지 않으면서도 중합체 형성을 억제할 수 있다. 하나의 구현예에서, 중합체 형성 (오염)은 방오성 화합물의 함유에 의해 적어도 약 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 또는 심지어 95% 감소될 수 있다. 하나의 구현예에서, 1-부텐 생산은 방오성 화합물의 함유에 의해 증가되거나, 동일하게 유지되거나, 50%, 40%, 30%, 20%, 10% 또는 심지어 5% 이하까지 감소될 수 있다. 일부 구현예에서, 방오성 화합물은 중합체 형성을 예를 들어 적어도 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 또는 심지어 95%까지 감소시킬 수 있고, 1-부텐 생산 속도를 증가시키거나, 영향이 없거나, 50%, 40%, 30%, 20%, 10% 또는 심지어 5% 이하로 감소시킬 수 있다. 백분율 기준으로 중합체 형성 속도 및 촉매 활성의 감소는, 방오성 화합물이 없는 촉매 시스템에 비해 기재된 하나 이상의 방오성 화합물을 포함하는 촉매 시스템에 기초한다.

[0072] 실시예

[0073] 방오성 촉매 시스템의 다양한 구현에 및 방오성 화합물 주입 시스템의 성능은, 하기 실시예에 의해 더욱 명확해질 것이다. 실시예는 본질적으로 예시적인 것이고, 본 개시내용의 주제를 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0074] 기술된 방오성 촉매 시스템 및 공정의 오염 방지 효과를 평가하기 위해, 에틸렌 이량체화 반응을 수행하고 평가했다. 다수의 샘플 방오성 촉매 시스템을 본 개시내용의 공정에 따라 제형화하고 시험했다. 방오 성분 및 관련 방오성 화합물 주입 시스템을 사용한 선택적 에틸렌 이량화 공정을, 기준 비교 시스템과 비교했다. 구체적으로, 방오성 화합물 주입 시스템으로, 촉매로부터 분리된 스트림으로서 공정 반응기에 주입하기 전에, 방오성 화합물 혼합 용기에 공-촉매 및 방오제를 예비 혼합하였다. 테스트를 위해, $(CH_3CH_2)_2AlO(C_2H_4O)_4(CH_2)_{11}CH_3$ (화학 구조 #4)를 방오성 화합물로서 사용하였다. 구체적으로, 실험을 위해, 촉매로서 테트라하이드로푸란 중 테트라부틸 오르토티타네이트 (표 1에서 "Ti"로 표시됨)(1:6), 공-촉매로서 트리에틸 알루미늄 (TEAL), 및 방오제로서 $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_4OH$ 가 사용되었다. 테트라하이드로푸란 중 방오제 $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_4OH$, 트리에틸알루미늄, 테트라부틸 오르토티타네이트가 각각 A, B, 및 C로 이하 칭한다. 표 1 및 표 2는 A, B 및 C의 다양한 조합을 갖는 촉매 시스템을 이용한 연속 반응을 위한 중합체의 이량체화 활성 및 선택성을 보여준다. 이들 연속 반응의 경우, 5ℓ 반응기에 먼저 1-부텐 1,160g을 넣었다. 그런 다음, 반응기를 53℃로 가열하고, 에틸렌으로 2.3 MPa로 가압하였다. 별도로, 트리에틸알루미늄 B의 헥산 용액에 방오제 A를 첨가하여, Al 농도가 0.053 몰/ℓ인 방오성 화합물 용액을 제조하였다. 그 후, C의 0.018 mol-Ti/L 헥산 용액(6.2 ml/h)과 A 및 B의 예비혼합 용액 (4.6-7.0 ml/h)의 연속 공급을, 별도 라인을 통해 시작하여 반응을 개시하였다. 반응을 400 rpm의 속도로 반응기를 교반하면서 30 시간 동안 반응을 계속하였다. 반응 동안, 액체 레벨을 유지하고 촉매 체류 시간을 7 시간으로 유지하기 위해, 반응기 내의 액체를 침지 튜브를 통해 연속적으로 배출시켰다. 표 1은 방오성 화합물의 예비 혼합 및 이용을 설명하고, 표 3은 방오제 A가 없는 실험을 설명한다. 표 1 및 2의 반응 데이터에 의해 명백한 바와 같이, 방오성 화합물 혼합 용기에서의 예비혼합 단계의 첨가는 중합체 형성을 크게 감소시키고/시키거나 형성된 중합체의 제거 용이성을 증가시키는데, 이는 주관적인 척도에 따라 정량화하는데, 4는 천으로 부드럽게 문질러 제거 가능함을 나타내며, 3은 천으로 강하게 문질러 제거 가능함을 나타내며, 2는 스틸 울로 문질러 제거 가능함을 나타내며, 1은 스틸 울로 문질러 제거하기 어려움을 나타낸다. 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이, 방오성 화합물 혼합 용기에서 예비혼합 단계를 추가함으로써, 또한 더 높은 중합체 제거 가능성 등급에 의해 입증된 바와 같이 임의의 중합체 형성을 제거하는 용이성도 크게 증가되었다. 그러나, 다량의 방오제의 사용은 활성 저하 또는 중합체 선택성의 증가를 일으키기 때문에, 방오제 대 알루미늄 알킬 화합물의 몰비가 적합한 범위 내에 있는 것이 바람직함에 주의해야 한다.

표 1

	B/Ti (mol/mol)	A/B (mol/mol)	활성 (티타늄 1 몰 당 에틸렌의 킬로그램) kg-C ₂ /mol-Ti	중합체 선택성 (wt ppm)	중합체 제거 가능성*
실시예 #1	2.47	0.02	867	31	3
실시예 #2	2.28	0.04	717	30	4
실시예 #3	2.60	0.04	1096	72	4
실시예 #4	2.61	0.04	934	96	4
실시예 #5	2.78	0.04	1121	60	4
실시예 #6	2.28	0.08	572	28	4
실시예 #7	2.51	0.08	756	31	4
실시예 #8	2.91	0.08	1076	99	4
실시예 #9	2.98	0.08	1238	157	4
실시예 #10	2.79	0.12	923	131	4
실시예 #11	2.90	0.16	940	110	3
실시예 #12	2.99	0.21	415	1727	4

[0075]

표 2

	B/C (mol/mol)	A/B (mol/mol)	활성 (티타늄 1몰당 에틸렌의 킬로그램) kg-C ₂ /mol-Ti	중합체 선택성 (wt ppm)	중합체 제거 가능성*
비교예 #1	2.44	0	1117	119	2
비교예 #2	2.48	0	998	126	1
비교예 #3	2.58	0	1009	228	1
비교예 #4	2.60	0	1125	200	1
비교예 #5	2.81	0	1098	196	1
비교예 #6	3.07	0	1267	320	1
비교예 #7	3.11	0.04	1423	265	2
비교예 #8	3.42	0.08	1630	303	3

[0076]

[0077]

또한, 적용시에 A와 예비 혼합된 촉매 성분 B의 스트림과 촉매 성분 C의 스트림이 합쳐져, 단일 스트림으로서 반응기에 공급되는 유사한 연속 반응. 합한 지점에서 주입 지점까지의 촉매 체류 시간은 약 1 시간이었다. 다른 조건은 위에서 설명한 것과 같다. 그 결과가 표 3에 기재되어 있는데, 이는 방오성 화합물 혼합 용기에서의 예비혼합 단계의 추가는 공급물 스트림이 합쳐질 때 감소보다는 오히려 중합체 형성의 증가를 야기할 수 있음을 나타낸다. 이러한 데이터는 주입 전에 성분 C와 예비혼합된 A/B의 접촉이 피해야 하며, 두 성분을 별도의 스트림으로 주입하는 것이 바람직함을 시사한다.

표 3

	TEAL/TBT (mol/mol)	Brij L4/TEAL (mol/mol)	활성 (kg-C ₂ /mol-Ti)	중합체 선택성 (wt ppm)
비교예 #9	2.66	0	761	227
비교예 #10	2.42	0	749	306
비교예 #11	2.52	0.12	745	461
비교예 #12	2.73	0.12	1177	288

[0078]

[0079]

상업용 에틸렌 이량체화 공정에서 열교환기의 열 전도성 열화에 대한 방오성 화합물의 효과를 시뮬레이션하기 위해, 비교예 #4 및 실시예 #5에서 관찰된 반응기의 전체 열 전달 계수의 시간 경과를 표 4에 나타낸 바와 같이 4주 후까지 외삽하였다.

표 4

주	전체 열 전달 계수 (kcal/(h·m ² ·K))	
	실시예 #5	비교예 #4
0	600	600
1	556	471
2	515	370
3	477	290
4	443	228

[0080]

[0081]

표 4에 나타낸 결과는 방오성 화합물 주입 시스템을 사용하여 방오성 화합물을 첨가하면 열교환기 전도성이 보다 느리게 저하됨을 나타내는데, 이는 열 교환기가 온라인 상태를 유지하고 장기간 동안 작동할 수 있음을 의미한다.

도면

도면1

