(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01J 23/04

(45) 공고일자 1997년02월24일
(11) 공고번호 97-002159

(21) 출원번호	특1991-0011796	(65) 공개번호	1019920004029
(22) 출원일자	1991년07월11일	(43) 공개일자	1992년03월27일
(30) 우선권주장	07/572,735 1990년08월27일 미국(US)		

휘립프스 피트로오리암 캄파니 제이 이이 휘립프스
미합중국 오크라호우마주 바아틀즈빌시
(73) 특허권자
미합중국 오크라호우마주 바아틀즈빌시
(72) 발명자 차알즈 앨프레드 드레이크
(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 임창수 (책자공보 제4834호)

(54) 촉매 조성물, 촉매 지지체 및 촉매 시스템의 제조방법, 및 이를 사용하는 이량체화 방법

요약

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

촉매 조성물, 촉매 지지체 및 촉매 시스템의 제조방법, 및 이를 사용하는 이량체화 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 알칼리 금속 탄산염에 지지된 알칼리 금속 촉매에 관한 것이다. 프로필렌 이량체화와 같은 전화를 위해 알칼리 금속 탄산염에 지지된 알칼리 금속 원속 촉매를 사용하는 것은 당 분야에서 알려져 있다. 이러한 유형의 촉매를 제조하는 방법 뿐 아니라, 몇몇 촉매 조성물이 당 분야에서 알려져 있다. 올레핀을 이량체화하는 것이 유용하나, 결과 생성된 촉매 시스템이 언제나 높은 전화율 및/또는 원하는 생성물(들) 대 원하지 않는 생성물(들)의 높은 이성질체 비율을 갖지는 않는다. 따라서, 낮은 전화율 및/또는 낮은 이성질체 비율 때문에, 이량체화 공정은 보다 많은 시간을 소비하고 보다 크고, 비경제적인 반응기 설비를 필요로 할 수 있다.

본 발명의 일 구체예에 따라서, 알칼리 금속 탄산염 및 적어도 하나의 저표면적 실리카-알루미나 화합물로 구성되는 촉매 지지체가 제공된다.

본 발명의 다른 구체예에 따라서, 알칼리 금속 탄산염과 저표면적의 실리카-알루미나로 구성되는 지지체상에 지지된 적어도 하나의 알칼리 금속 원소를 포함하는 이량체화 촉매 시스템이 제공된다. 이 이량체화 촉매 시스템은 올레핀을 이량체화하는데 유용하고 바람직한 생성물(들) 대 바람직하지 않은 생성물(들)의 개선된 이성질체 비율 및/또는 개선된 올레핀 전화율을 나타낸다.

본 발명은 알칼리 금속 탄산염, 저표면적의 실리카-알루미나, 액체 및 임의로 탄소질 화합물 또는 세분된 스테인레스 스틸로 구성되는 농후한 페이스트를 제조하고; 상기 페이스트로부터 입상 생성물을 형성하고; 상기 입상 생성물을 소성하는 단계로 구성되는 촉매 지지체의 제조 방법을 제공한다. 입상 생성물을 소성하기 전에 분쇄하고 채질함으로써 형성될 수 있거나, 소성하기 전에 압출물, 펠렛, 정제, 환제 및/또는 임의의 다른 과립 형태로 형성될 수 있다. 소성후, 입상 생성물을 적어도 하나의 알칼리 금속 원자와 접촉시켜 촉매 조성물을 생성한다.

[지지체]

본 명세서에서 사용될 때, 용어 지지체는 다른 촉매 성분을 위한 운반체를 말한다. 그러나, 지지체가 반드시 불활성 물질일 필요는 없다. 지지체는 촉매 활성과 선택도에 기여할 수 있는 것이 가능하다.

촉매 지지체는 당 분야에서 알려진 임의의 방법에 의해 형성될 수 있다. 따라서, 분말, 펠렛, 과립, 또는 임의의 다른 형태의 상업적으로 이용가능한 알칼리 금속 탄산염은, 저표면적의 실리카-알루미나와, 적어도 하나의 알칼리 금속 원소와, 및 임의로, 하기에서 보다 상세히 논의되는 바와 같은 하나 이상의 바람직한 촉진 물질과 조합한 후 직접 처리될 수 있다. 이 형태의 지지체는 최소의 조작으로 가장 쉽게 얻어지는 장점을 갖는다.

저표면적의 실리카-알루미나는 다공질 또는 유리질 형태일 수 있다. 다공질의, 저표면적 실리카-알루미나는 보통 촉매 운반체로서 사용되며 보통 불활성으로 간주되지 않는다. 다공질의, 저표면적 실리카-알루미나 화합물에 존재하는 알루미나는 알파-알루미나 상이다. 화합물의 다공도는 약 34 내지 약 41부피%이다. 일반적으로 저표면적의 실리카-알루미나는 약 0.001 내지 약 50㎡/g 범위내의 표면적을 갖는 것들을 포함한다. 바람직하게는 표면적이 약 10㎡/g 이하이고, 가장 바람직하게는 저표면

적이 약 5.0㎡/gm 이하이다. 적당한 저표면적 실리카-알루미나의 전체 가공 부피는 약 0.01 내지 약 1.00cc/g 범위내일 것이다. 바람직하게는 기공 부피가 약 0.8cc/g 이하일 것이고, 가장 바람직하게는 저표면적의 실리카-알루미나는 약 0.7cc/gm 이하의 기공 부피를 가질 것이다. 이 범위내에서 물리적 특성은 반응물(들)로부터 생성물(들)로의 전환%를 개선하는 촉매 지지체를 생성할 수 있다. 다공질의, 저표면적 실리카-알루미나의 일예는 Norton Chemical Process Products가 시판하는, SA5123이고, 약 0.02㎡/g의 표면적, 약 0.13 내지 약 0.26cc/g 범위내의 기공 부피, 및 약 34 내지 41부피% 범위내의 다공도를 갖는다.

유리질 실리카-알루미나는 조성물의 모든 기공들이 실질적으로 융합될 때까지 가열한 실리카-알루미나이다. 다공도는 매우 낮은, 즉 보통 약 2부피% 이하이다. 유리질화된 생성물은 유리질화 때문에 화학적으로 불활성이고, 우수한 내구성 및 높은 파열 강도를 가진다. 이것은 촉매 또는 다른 물질을 위한 불활성 베드 지지체로서 사용될 수 있다. 일반적으로, 유리질의, 또는 비다공질의, 실리카-알루미나는 약 0.001 내지 약 1㎡/g 범위내의 표면적을 갖는 것들을 포함한다. 바람직하게는, 표면적이 약 0.5㎡/g 이하, 가장 바람직하게는 약 0.1㎡/g 이하이다. 적당한 유리질 실리카-알루미나는 약 0.001 내지 약 1cc/g 범위내의 기공 부피를 갖는다. 바람직하게는, 기공 부피가 약 0.1cc/g 이하이다. 이 범위내의 유리질 실리카-알루미나의 물리적 성질은 반응물 전화율, 바람직한 생성물(들)에 대한 생성물 선택도, 및/또는 바람직한 이성질체(들) 대 바람직하지 않은 이성질체(들)의 생성물 비율을 개선할 수 있다. 유리질 실리카-알루미나 일예는 예컨대, Denstone 57과 같은, Norton Chemical Process Products가 시판하는, Denstone 제품이다. Denstone 57은 약 1.5%의 다공도, 약 0.01㎡/g의 표면적, 및 약 0.01cc/g의 기공 부피를 갖는다.

최종 지지체의 총중량을 기준으로 하여 중량%로 표시되는, 지지체내 다공질의 저표면적 실리카-알루미나 양은 일반적으로 약 1 내지 약 40중량% 범위를 포함한다. 바람직하게는, 지지체가 약 5 내지 30중량%를 포함하고, 가장 바람직하게는 반응물(들) 대 이량체화된 생성물(들)의 전화율을 최대화하기 위하여, 조성물은 최종 지지체의 중량을 기준으로 다공질의 저표면적 실리카-알루미나 약 10 내지 약 25중량%를 포함한다.

최종 지지체의 총중량을 기준으로 하여 중량%로 표시되는 지지체내 유리질의, 저표면적 실리카-알루미나 양은 일반적으로 약 1 내지 약 20중량% 범위로 구성된다. 바람직하게는, 지지체가 약 3 내지 약 15중량%로 구성되고, 가장 바람직하게는 조성물이 소정된 지지체의 중량을 기준으로 유리질의, 저표면적 실리카-알루미나 약 5 내지 12중량%를 포함하여, 높은 전화율, 높은 선택성, 및 높은 4MP1/4MP2 비율을 달성한다.

알칼리 금속 탄산염의 예는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘의 탄산염, 및 이의 혼합물을 포함한다. 탄산 칼륨은 사용의 용이성 및, 적절한 알칼리 금속 원소와의 우수한 상용성 때문에 가장 적절한 알칼리 금속 탄산염이다.

예컨대, 고정된 베드(bed) 반응, 특히 큰 부피의 고정된 베드 반응이 수행되는 때와 같은, 몇몇 상황에서, 촉매 지지체의 큰 입자 크기 및/또는 보다 거친 형태가 바람직하다. 지지체 제조를 위한 한 가지 특별한 기술은 알칼리 금속 탄산염, 저표면적의 실리카-알루미나, 및 액체로 구성되는 농후한 페이스트를 형성하는 것이다. 액체는 물 또는 물과 알코올의 혼합물, 또는 수용성 케톤일 수 있다. 대부분의 경우에 농후한 페이스트는 압출되거나, 펠렛화되거나, 환제로 되거나 원하는 크기로 타정될 수 있다. 그런다음 결과 생성물 물질은 실질적으로 모든 액체가 제거되는 시간 및 온도 조건하에서 오븐 건조된다. 이런 유형의 지지체는 습식 방법 알칼리 금속 탄산염 지지체라고 부를 것이다.

액체로서 알코올과 물을 사용하는 습식 방법은 미합중국 특허 제4,810,688호(Ewert 일동)에 기재되어 있다. 습식 방법 촉매 지지체의 제조에서 사용하기 적당한 알코올은 탄소원자 약 1 내지 약 7개를 갖는 직쇄 및 분지 지방족 알코올이다. 수가용성 케톤과 물을 기재하는 습식 방법은 미합중국 특허 제4,895,819호(Drakd)에 개시된다. 습식 방법 촉매 지지체의 제조에서 사용하기 적당한 수가용성 케톤을 탄소원자 약 3 내지 약 7개를 갖는 직쇄 및 분지의 수용성 케톤이다.

지지체 제조를 위한 다른 기술에 따라서, 알칼리 금속 탄산염은 적어도 하나의 탄소질 화합물로 펠렛화된다. 펠렛으로서 또는 보다 작은 분쇄된 입자로서, 펠렛화된 지지체는 탄소질 화합물의 약 10 내지 약 90중량% 범위를 산화하기에 적당한 조건하에서 산소 함유 분위기에서 가열된다. 펠렛화된 지지체의 이 부분적 산화의 결과로서, 지지체의 표면상에 잔류하는 탄소질 화합물의 농도는 지지체의 내부에 잔류하는 탄소질 화합물의 농도보다 실질적으로 더 작다. 이 방법으로 제조된 촉매 지지체는 탄소 함유 알칼리 금속 탄산염 지지체라고 부를 것이다.

용어 탄소질 화합물은 여러가지 형태의 탄소 원소를 포함함을 의미한다. 이에 한정되지는 않으나, 예로서 카본 블랙, 목탄, 코코낫 목탄, 무정형 흑연, 및 미결정 흑연을 포함한다.

일단 촉매 지지체가 당 분야에서 알려진 임의의 방법에 따라 형성되면, 지지체는 산소 함유 분위기에서 약 50° 내지 약 275℃, 바람직하게는 약 100° 내지 약 275℃, 및 가장 바람직하게는 약 150° 내지 약 275℃ 범위내에서 적어도 2시간 동안 소성되어야 한다. 온도는 표면으로부터 뿐 아니라 기공으로부터 물을 제거할만큼 충분히 높아야 한다. 최고 온도는 탄소질 화합물의 주의깊은 산화에 적절한 것으로 결정된다. 일반적으로 약 20시간 초과의 시간은 부가적인 유익한 영향을 주지 못한다. 따라서, 약 2 내지 약 20시간 범위의 시간이 유용하다. 소성 완결시, 촉매 지지체는 건조 분위기에서 보관될 수 있다. 바람직하게는, 촉매 지지체를 추후 처리에 필요할 때까지 건조한 무산소 분위기하에 보관한다.

[촉매 및 촉진제]

본 발명의 실시에서 사용되는 촉매 시스템은 전술한 촉매 지지체중 하나, 적어도 하나의 알칼리 금속 원소 촉매, 및 임의적으로 하나 이상의 촉진제로 구성된다. 그러나, 본 발명의 촉매 시스템은 촉매 성능에 역영향을 미치지 않는, 예컨대, 안료, 염료, 가공조제, 불활성 충전제, 결합제 등과 같은 부가적 성분을 함유할 수 있음을 인지해야 한다.

본 발명의 범위내에 있는 것으로 생각되는 알칼리 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 및 세슘을 포함한다. 촉매 지지체와 조합되는 알칼리 금속의 비율은 약간 변할 수 있지만, 일반적으로 처리된 지지체의 총중량을 기준으로 알칼리 금속 적어도 약 1중량%가 사용될 것이다. 일반적으로, 알칼리 금속 약 1 내지 약 20중량%가 사용될 것이며, 약 2 내지 약 15중량%가 적절하다. 처리되는 지지체의 총중량을 기준으로 약 3 내지 약 10중량%의 알칼리 금속 투입이, 시약의 가장 효율적인 사용, 높은 촉매 활성 및 선택도, 높은 이성질체 비율, 및 촉매 제조의 용이성에 가장 적절하다. 칼륨은 본 발명의 촉매 지지체와의 우수한 상용성뿐 아니라 용이한 이용가능성 때문에 적절한 알칼리 금속 원소이다.

본 발명의 범위내에 있는 것으로 생각되는 촉진제는, 구리 원소, 코발트 원소, 세분된 스테인레스 스틸, 세분된 유리, 및 이의 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 알칼리 금속 탄산염 지지체에 대한 임의의 촉진제의 비율은 다소 변할 수는 있으나, 일반적으로 처리되는 지지체의 총중량을 기준으로 임의의 촉진제 적어도 1중량%를 사용할 것이다. 하기의 양은 부가적인 안내를 위해 제공된다.

투입량, 중량%

촉진제	넓은 범위	중간 범위	적절한 범위
Cu	1-30	3-20	5-12
Co	1-50	3-25	5-15
*SS	1-80	3-60	5-50
유리	1-50	2-25	3-15

*SS=스테인레스 스틸

지지체를 소정한 후, 본 발명의 촉매 시스템 제조를 위한 일반적인 방법은, 촉매 지지체를 약 80° 내지 약 350℃ 범위로, 바람직하게는 사용되는 입상 알칼리 금속의 융점 약간 이상의 온도로 가열한 다음, 촉매 지지체를, 예컨대 N_2, Ar, 등과 같은 건조한 무산소 분위기에서 적어도 하나의 알칼리 금속 원소와 접촉시킴을 포함한다. 무산소 분위기에서 수행되는 접촉은 바람직하게는 고르게 분포되도록 적당히 혼합하면서 수행된다. 접촉 단계에 적당한 온도는 사용되는 입상 알칼리 금속에 따라 변할 것이다. 예컨대, 칼륨 원소에서는, 약 80° 내지 약 100℃ 범위의 온도가 적절한 반면, 나트륨 원소에서는, 약 100℃ 내지 140℃ 범위의 온도가 적절하다.

촉매 지지체가 무산소 분위기에서, 사용되는 입상 알칼리 금속의 융점에서 또는 그 이상에서 유지되는 한편, 예컨대 세분된 스테인레스 스틸 또는 구리 원소 같은 임의의 바람직한 촉진제(들)는, 처리되는 촉매를 계속적으로 교반하면서 점진적으로 첨가할 수 있다. 예컨대, 칼륨에서는, 약 80° 내지 약 100℃ 범위의 온도가 사용된다. 그런다음 촉매 시스템은 언제라도 반응기에 충전된다.

임의적으로, 알칼리 금속 원소 및 임의의 바람직한 촉진제가 그 위에 부착된 촉매 지지체를 무산소 분위기에서 후속 가열 단계를 적용시켜, 알칼리 금속 탄산염 지지체의 표면상에 여러가지 촉진제를 가능한한 균일하게 분포시킬 수 있다. 이리하여, 최종 촉매를 약 80℃ 내지 약 350℃ 범위의 온도로 약 0.1 내지 약 4시간 범위의 시간 동안 적용할 수 있다. 현재 가장 균일한 분포를 위해 약 4시간 범위의 시간 동안 적용할 수 있다. 현재 가장 균일한 분포를 위해 약 0.5 내지 약 2시간 범위의 시간동안 약 150° 내지 약 250℃ 범위의 온도가 적절하다.

임의적으로, 반응기를 충전하기 전에, 촉매 시스템을 불활성 물질과 혼합하여 촉매 시스템을 희석하여 올레핀 이량체화의 비율을 감소시킬 수 있다. 올레핀 이량체화 반응에서 촉매 활성을 갖지 않는 임의의 불활성 물질이 사용될 수 있다. 그러한 불활성 물질의 한 예는 유리 비이드이다.

본 발명의 범위에 포함되는 여러가지 지지체, 알칼리 금속 성분, 및 촉진제에 의해 표시되는 바와 같이, 수많은 촉매 조합물이 가능하다. 개시된 알칼리 금속과 임의의 촉진제 조합물은 개시된 임의의 알칼리 금속 탄산염 지지체상에 지지될 수 있다. 몇몇 가능한 조합물이 하기의 실시예에서 상세히 기재된다. 사용하기 위해 선택할 수 있는 지지체, 알칼리 금속 및 촉진제(들)의 조합물은, 예컨대, 반응기 구조, 반응 온도 및 압력, 사용되는 올레핀 공급량, 올레핀 공급 비율, 및 원하는 전화율과 같은 여러가지 변수에 좌우될 것이다.

[반응물]

본 발명의 방법에서 사용할 수 있는 반응물은 (a) 자기 반응하여, 즉, 이량체화하여 예컨대, 프로필렌의 자기 반응이 4-메틸-1-펜텐을 생성하는 것과 같은 유용한 생성물을 생성할 수 있는 올레핀 화합물; 및/또는 (b) 다른 올레핀 화합물과 반응하여, 즉, 공동-이량체화하여 예컨대, 에틸렌+프로필렌의 공동-이량체화가 1-펜텐을 생성하고, 에틸렌과 1-부텐의 공동-이량체화가 3-메틸-1-펜텐을 생성하는 것등과 같이, 유용한 생성물을 생성할 수 있는 올레핀 화합물이다. 여기에서 사용되는 바, 용어 이량체화는 전술한 바와 같이 자기-반응 및 공동-이량체화를 모두 포함함을 의미한다.

적당한 이량체화성 올레핀 화합물은 탄소원자 약 3 내지 약 30개를 가지며 적어도 하나의 올레핀 이중결합 및 적어도 하나의 알릴 수소 원자, 즉, 이중 결합된 탄소원자에 인접한 탄소원자에 부착된 적어도 하나의 수소 원자를 갖는 화합물들이다. 예시적인 화합물은, 이에 한정되지는 않으나, 예컨대, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 4개의 노말 옥텐, 4개의 노말 노넨 등; 3-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-메틸-2-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-2-펜텐, 테트라메틸에틸렌 등; 시클로펜텐, 시클로헥센,

메틸시클로펜텐, 메틸시클로헥센 등과 같은 비환식 및 환식 올레핀, 및 이의 둘 이상의 혼합물을 포함한다.

적당한 공동-이량체화성 올레핀 화합물은, 전술한 바와 같은 이량체화성 올레핀 화합물 범위내로 생각되는 모든 화합물을 포함하여, 약 2 내지 약 30개의 탄소원자를 갖는 화합물들이다. 더욱이, 적어도 하나의 알릴 수소 원자를 갖지 않은 올레핀 화합물 또한 공동-이량체화성 올레핀 범위내에 포함된다. 전술한 바에 부가적인 예시 화합물은, 에틸렌 3,3-디메틸-1-부텐, 디터셔리부틸에틸렌 등 및 이의 임의의 둘 이상의 혼합물에 한정되지 않으나, 이들을 포함한다.

이량체화성 올레핀 화합물로서 전술한 화합물은 동일한 군의 다른 일원과 함께 또는 공동-이량체화성으로서 표시되는 화합물들과 함께, 자기-반응, 즉, 이량체화, 및 교차-반응, 즉, 공동-이량체화를 모두 할 수 있다. 적어도 하나의 알릴 수소를 갖지 않는 공동-이량체화성 화합물은 이성화하여 사용되는 반응 조건하에서 알릴 수소를 갖는 올레핀을 형성할 수 있다. 그러한 이성화가 가능하지 않으면, 적어도 하나의 알릴 수소를 갖지 않는 비이성화성, 공동-이량체화성 화합물을, 원하는 공동-이량체화 반응을 용이하게 하기 위하여 적어도 하나의 이량체화성 화합물과 접촉시켜야 한다. 환언하면, 적어도 하나의 알릴 수소 원자를 갖지 않으며 이성화하여 적어도 하나의 알릴 수소를 갖는 올레핀을 생성할 수 없는, 공동-이량체화성 화합물은 이량체화 반응을 위해 사용되는 반응 조건하에서 자체와 반응할 수 없다.

[반응 조건]

본 발명의 촉매는 연속적인, 고정 베드, 작동에 특히 적합하지만, 본 발명의 이량체화 반응은 배치 또는 연속식 작동을 사용하여 수행할 수 있다. 당 분야에서 잘 알려진 바의 예컨대, 오토클레이브, 관형 반응기 등과 같은 적당한 장치가 사용될 수 있다. 특정한 구성 물질이 요구되지 않으므로 스틸, 스테인레스 스틸, 유리 관로 반응기 등이 사용될 수 있다.

반응 온도는 사용되는 촉매와 공급물(들)에 따라 변할 수 있다. 대표적으로 약 50° 내지 약 250℃의 온도범위가 적당하다. 약 80° 내지 약 200℃의 온도가 적절하고 최적 반응 속도는 최소의 부산물 형성과 함께 얻어지기 때문에 약 120° 내지 약 170℃ 범위가 가장 적절하다. 사용되는 반응 온도 및 압력 뿐 아니라, 올레핀의 구조 및 분자량에 따라, 이량체화 반응은 액상 또는 기상에서 이량체화성 올레핀을 촉매와 접촉시킴으로써 수행될 수 있다. 이량체화 반응동안 압력은 광범위한 한계로 변할 수 있다. 일반적으로, 압력이 높을수록 반응의 진행을 유리하게 한다. 따라서 약 10,000psig 이하의 기압 및 이상의 기압이 적당하다. 바람직하게는, 약 100 내지 약 5,000psig의 압력이 사용되고, 반응 속도간의 우수한 균형을 달성하고 매우 높은 반응 압력에 필수적으로 수반되는 설비 및 가동 비율을 최소화하기 위해서는 약 1,000 내지 약 4,000psig의 압력이 가장 적절하다.

반응이 액상에서 수행되면, 반응물을 위한 용매 또는 희석제가 사용될 수 있다. 포화 지방족 탄화수소, 예컨대, 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 도데칸; 방향족 화합물, 바람직하게는 벤젠 및 클로로벤젠 같은 알파-수소가 없는 것들(반응 조건하에서 알킬화될 수 있음)이 적당하다. 반응이 기상에서 수행되면, 지방족 탄화수소 같은 희석제, 예컨대 메탄, 에탄 및/또는 실질적으로 불활성 기체, 예컨대 질소, 아르곤이 존재할 수 있다.

이량체화 반응에 필요한 접촉 시간은 예컨대, 촉매의 활성, 온도, 압력, 사용되는 반응물의 구조, 원하는 전화 수준등에 좌우된다. 이량체화성 올레핀 화합물이 촉매화 접촉하는 동안 경과 시간은, 보다 짧거나 긴 접촉 시간이 사용될 수 있지만, 편리하게는 약 0.1초 내지 약 24시간으로 달라질 수 있다. 바람직하게는, 약 1분 내지 약 5시간이 사용된다. 반응이 연속 방식으로 수행될 때, 중량 시간당 공간 속도(weight hourly space velocity; WHSV), 즉, 단위 시간당 주어지는 촉매의 중량과 접촉하게 되는 반응물 중량의 비율로 반응물/촉매 접촉 시간을 표현하는 것이 편리하다. 이리하여, 약 0.1 내지 약 10의 WHSV가 사용될 것이다. 약 0.5 내지 약 5의 WHSV가 적절하고, 최적의 촉매 생산성을 위해서 약 1 내지 약 4의 WHSV가 가장 적절하다.

[생성물]

본 발명의 올레핀 생성물은 예컨대, 단독 중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 예컨대 합성 탄성체로서 유용한 에틸렌-프로필렌 삼원공중합체의 제3성분으로서의 삼원공중합체의 제조에서 사용하기 위한 단량체로서와 같이, 광범위한 여러가지 응용물에서 유용성이 있어왔다.

본 발명의 부가적 이해 및 그의 장점은 하기 실시예를 참조하여 제공될 것이다.

[실시예]

각각의 다음 실시예에서, 대표적으로, 프로필렌의 이량체화는 증기 가열되는 316 스테인레스 스틸 관형반응기(1.27㎝×50.8㎝; 1/2×20)에서 수행되었다. 작은 부피의 유리 비이드에 의해 상하로 결합되는 촉매 시스템(27g; 밀도 약 0.84g/ml)을 불활성 물질 25g과 조합시켰다. 즉, 촉매 시스템을 희석하여 반응 속도를 감소시키고 조정하기 위한 어떠한 이량체화 촉매 활성도 없었다. 관상 반응기의 내용물을 약 160℃의 반응온도로 약 150psig에서 가열하였고 프로필렌은 약 120mL/hr의 속도에서 반응기로 펌프하였다. 뒤따르는 6시간 동안, 반응 시간 약 1.5시간 및 이후에 각각 1시간 후에, 시료를 수집하고 기체 액체 크로마토그래프(GLC)를 분석하였다. 요약된 결과는 수집된 최후의 이량체화 시료의 분석을 나타낸다.

촉매 지지체는 상업적으로 이용가능한 무수 탄산 칼륨(JT Baker, ACS 시약 등급), 저표면적 실리카-알루미나, 및 탈이온된 물의 여러가지 양으로부터 제조하였다. 충분한 물을 고체 입자에 첨가하여 농후한 페이스트를 형성하였다. 보통, 약 2ml의 물을 고체 물질 약 1g에 첨가하였다. 농후한 페이스트를 철저히 혼합한 다음 공기 존재하에 진공 오븐에서 적어도 2시간 동안 약 85℃로 건조하였다. 건조된 페이스트를 약 6메쉬로 분쇄하고 산소 함유 분위기에서 약 3시간 동안 약 250℃에서 소성하였다.

결과 생성된 지지체를 냉각하고 무산소 분위기에서, 약 85℃ 온도로 유지하였고, 이때 소성된 최종 지지체 중량을 기준으로 칼륨 원소 약 5중량%를 첨가하였다. 촉매 지지체와 촉매 시스템을 제조동안 및 제조 후에, 건조한 불활성 분위기하에서 유지하였다.

촉매와 해당하는 프로필렌 이량체화의 결과를 표 1과 2에 요약한다. 표 1 및 2에서 사용되는 바, 프로필렌 전화율%는 임의 유형의 반응 생성물로 전화된 반응물 프로필렌의 중량%이다. 선택도%는 4-메틸-1-펜텐(4MP1)인 생성물의 중량%이다. 이성질체 비율, 4-메틸-1-펜텐/4-메틸-2-펜텐(4MP1/4MP2)은 최종 생성물에서 4MP1 대 4MP2의 질량비이다. 이성질체 비율 자료는, 4MP1, 원하는 생성물, 및 4MP2, 원하지 않는 생성물을 분리하기가 어렵기 때문에 중요하다.

[실시예 1]

실시예 1에서 사용된 저표면적의 실리카-알루미나는 기공형이고 Norton Chemical Process Products에 의해 공급되는, 생산물 번호 SA5123으로서 상업적으로 이용가능하다. SA5123의 물리적 성질은 하기와 같다. 표면적 0.01-0.06㎡/g, 기공 부피 0.13-0.26cc/gm, 벌크(입자) 밀도, 2.1-2.4gm/cc, 충전 밀도 1200-1360kg/㎥, 및 기공 크기 분포 200㎛ 이상 10%, 27㎛ 이상 30%, 15㎛ 이상 50%, 10㎛ 이상 70%, 5㎛ 이상 90%. 화학적 조성(중량%)은 Al_2O_3 87%, SiO_2 11%, Na_2O 0.4%, Fe_2O_3 0.5%, TiO_2 0.3%, CaO 0.1%, MgO 0.2%, 및 K_2O 0.2%.

모든 실행에서 사용되는 촉매는 최종 소성된 지지체의 중량을 기준으로 칼륨 원소 약 5중량%였다.

[표 1]

실행번호	지지체	촉매	전화율, %	선택도, %	4MP1/4MP2
101	K_2CO_3+20% SA5123*	5% K	28.2	86.5	15
102	K_2CO_3+40% SA5123*	5% K	23.5	82.8	9
103	K_2CO_3 SA5123 없음	5% K	21.9	88.0	19

* 중량%, 사용되는 탄산 칼륨의 중량을 기준으로 함.

표 1의 자료는, 다른 배합물들이 유효한 프로필렌 이량체화 촉매이지만, 높은 수준의 전화율%를 기준으로 한 가장 좋은 프로필렌 이량체화 촉매는 실행 101에 있는 것임을 나타낸다. 저표면적의 실리카-알루미나가 촉매 지지체에 없는 실행 103은 더 낮은 전화율%를 나타낸다.

[실시예 2]

실시예 2에서 사용된 저표면적의 실리카-알루미나는 유리질의 비기공형이고 Norton Chemical Process Products에 의해 공급되어 시판되는 Denstone 57이다. Denstone 57은 약 0.011 내지 약 0.016㎡/gm의 표면적, 40%의 자유 공간, 입자 밀도 2.4m/cc, 모오스 경도 6.5, ASTM C-133 파괴 모듈러스 8,000psi, 선팽창율 9.5×10m/m℃, 및 100℃에서 비열 0.25cal/gm를 가진다. 화학적 조성(중량%)은 AlO 38%; SiO 56%; FeO+TiO 1.9%; MgO 및 CaO 1.7%; 및 NaO 및 KO 1.9%이다.

모든 실행에서, 사용된 촉매는 소성된 최종 지지체의 중량을 기준으로 칼륨 원소 약 5중량%였다.

[표 2]

실행번호	지지체	촉매	전화율, %	선택도, %	4MP1/4MP2
201	K_2CO_3+10% Denstone 57*	5% K	24.1	88.0	20
202	K_2CO_3+20% Denstone 57*	5% K	18.8	86.8	17
203	K_2CO_3 Denstone 57 없음	5% K	21.9	88.0	19

* 중량%, 사용되는 탄산 칼륨 중량을 기준으로 함

표 2의 자료는 다른 배합물도 유효한 프로필렌 이량체화 촉매이지만, 전체적으로 가장 좋은 프로필렌 이량체화 촉매는 높은 전화율% 수준, 선택도, 및 이성질체 비율을 기준으로 실행 201에 있는 것임을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 하나 이상의 알칼리 금속 원소; 및 (b) 알칼리 금속 탄산염과 하나 이상의 저표면적 실리카-알루미나 화합물로 구성되는 지지체를 포함하여 구성되고, 성분(a)가 성분(b)상에 지지되며, 촉진제를 포함할 수 있는 촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 원소는 칼륨인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 탄산염은 탄산 칼륨인 조성물.

청구항 4

제1항, 제2항, 또는 제3항에 있어서, 상기 저표면적의 실리카-알루미나 화합물은 0.001~50.0㎡/gm 범위의 표면적 및 0.01~1.0cc/gm 범위의 기공 부피를 갖는 다공질 실리카-알루미나 또는 유리질 실리카-알루미나인 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 다공질 저표면적 실리카-알루미나 화합물은 지지체의 총 중량을 기준으로 1~40중량% 범위내의 양으로 존재하며, 상기 지지체는 100~400℃에서 소성되는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 탄산 칼륨은 상기 지지체의 중량을 기준으로 60~99중량% 범위내의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 7

제1항, 제2항 또는 제3항에 따른 촉매 조성물을, 이량체화 조건하에서 올레핀과 접촉시키는 것을 포함하여 구성되는 이량체화 방법.