

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08F 4/12
C08F 10/06

(45) 공고일자 1994년01월31일
(11) 공고번호 특1994-0000786

(21) 출원번호	특 1991-0010299	(65) 공개번호	특 1992-0000795
(22) 출원일자	1991년06월21일	(43) 공개일자	1992년01월29일
(30) 우선권주장	20744 A/90 1990년06월22일 이탈리아(IT)		
(71) 출원인	에니리체르케 쏘시에떼 페 아찌오니 제롤라모 푸시나 이탈리아공화국, 밀라노, 코르소 베네치아 16에니켄 신테시스 쏘시에떼 페 아찌오니 우고 로마노 이탈리아공화국, 팔레르모, 비아 루게로 세티모 55스남프로게티 쏘시에떼 페 아찌오니 제롤라모 푸시나 이탈리아공화국, 밀라노, 코르소 베네치아 16		

(72) 발명자 지우세페 벨루씨
이탈리아공화국, 피아첸차, 비아 엘베르토 소크토 44
파브리찌오 카바니
이탈리아공화국, 모데나, 비아 산 지오반니 보스코 78
비르지니오 아리고니
이탈리아공화국, 밀라노, 비아 알폰소 체사 2
로베르토 게찌
이탈리아공화국, 밀라노, 비아 카멜리에 11
(74) 대리인 강명구

심사관 : 황여현 (특허공보 제3526호)

(54) 경올레핀 소중합방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의명칭]

경올레핀 소중합방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 특별한 다공성 비결정형 합성물질로 프로필렌을 소중합하는 방법에 관한 것이다.

올레핀 소중합 방법은 여러가지가 공지되었으며 특히 합성 제올라이트나 비-제올라이트 물질을 촉매로 사용하는 것이 공지되었다. 미국특허 제3,960,978호 유럽특허 31675호와 미국특허 제4,150,062호는 예컨대, ZSM-5 제올라이트가 있는 곳에서의 올레핀 소중합 반응으로 가솔린을 제조하는 방법을 발표하였다. 여기서 얻은 가솔린은 방향족 탄화수소 성분을 함유한다. 이들 특히 벤젠은 인간에게 유해한 질서함유문제 및 환경 문제 때문에 바람직하지 못하다. 미국특허 제4,227,992호와 4,456,779호 및 4,720,600호에서는 ZSM-5 제올라이트를 촉매로 사용하고 250℃의 온도에서 작업하여 디젤 엔진연료와 같이 유용한 탄화수소를 함유하는 생성물을 얻을 수 있는 경올레핀 소중합 반응을 발표하였다. 현재 산업적인 측면에서 올레핀 소중합 반응에 널리 사용되고 있는 촉매는 실리카상에 지지된 인산이다. 이 촉매의 제법과 용도는 예컨대 미국특허 제2,694,686호, 제2,833,727호, 제2,913,506호와 미국특허 제3,661,801호에서 발표된 바와 같다.

이 촉매는 제올라이트 촉매를 이용하는 방법과 같이 높은 반응 온도를 필요로 하지 않으나 다른 여러가지 단점을 갖고 있다. 사용도중 부식하여 촉매반응기에 장애를 주고 촉매를 반응기에서 꺼낼때의 단점과 함께 이것을 소모한 후 재생할 수 없다는 것과 또한 처리에 따른 환경적인 문제 때문에 제거해야 한다.

유럽특허출원 공고 제0,340,868호에서는 실리카/알루미나 몰비율리 30/1 내지 500/1이고 또한 비표면적은 500내지 1,000㎡/g이며 총 공극부피가 0.2 내지 0.6ml/g이고 기공의 평균 직경크기가 10Å 이하이며 직경이 30Å 이상인 기공이 없는 것으로된 알루미나-실리카겔을 발표하며 이때의 겔은 X-선 투시결과 비결정형이다.

출원인은 비표면적이 크고 기공크기 분포가 협소한 미세공 비결정형 알루미나-실리카겔을 프로필렌

소중합 반응에서 촉매로 사용할 수 있음을 발견하였다. 이 촉매는 실리카상의 인산에서와 같은 결정을 갖고 있지 않으며 사실상 열처리로 쉽게 재생할 수 있고 이에 따라 촉매 활성 역시 완전히 회복할 수 있다. 프로필렌 소중합 반응이 촉매존재하에서 실행될 때 고옥탄가(비등점이 175 내지 360℃인)의 가솔린 성분(비등점이 80 내지 175℃인)과 또한 고분자량 탄화수소 성분이 함유된 생성물을 얻을 수 있다.

반응온도는 경올레핀으로부터 가스오일을 생산하는데에 제올라이트 촉매에 필요한 온도보다 훨씬 낮으며 또한 본 발명의 방법으로 수득한 생성물을 방향족 탄화수소를 함유하지 않는다.

또한 30/1 내지 500/1의 실리카/알루미나 몰비율과 500 내지 100^m/g의 비표면적 0.3 내지 0.6ml/g의 총공극부피, 10Å 이하의 평균기공 직경크기와 또한 30Å 이상의 직경크기로된 기공이 없는 것을 특징으로 하는 X-선 비결정형 알루미나-실리카겔의 존재하에서 반응시키는 것으로된 프로필렌 소중합 방법을 발표하였다.

촉매로 사용하는 알루미나-실리카겔을 그대로 또는 희석제인 적절한 금속산화물과 혼합하여 사용할 수 있다. 이러한 목적으로 적합한 산화물은 알루미나, 실리카 및 티타늄과 또한 마그네슘산화물 등이 있다. 실리카겔과 희석제는 50/50 내지 95/5 특히 70/30 내지 90/10 정도의 중량비로 혼합할 수 있다.

두성분은 종래적인 방법으로 혼합할 수 있고 또한 이 혼합물은 원하는 최종형태 예컨대 압출물이나 입자형태로 고정화할 수 있다. 소중합 반응은 고정탑이나 유동탑 같은 유동형 반응기에 연속적으로 실행할 수 있으며 온도는 100 내지 250℃ 특히 120 내지 200℃로 하고 압력은 10 내지 70atm으로 하여 5 내지 90분간 실행한다.

프로필렌은 순수한 것을 또는 다른 올레핀과 혼합하거나 파라핀으로 희석하여 사용할 수 있다.

[실시예 1]

2g의 이소프로필렌 알루미눔을 실온에서 34g의 30.6%의 수산화테트라프로필렌암모늄 수용액(TPA-OH)에 용해시킨다. 수득한 용액은 162g의 탈염수에 희석하고 60℃로 가열하고 다시 104g의 테트라에틸실리케이트를 첨가한다. 그 결과 혼합물의 몰비율은 다음과 같다 :

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$$

$$\text{TPA-OH}/\text{SiO}_2=0.1$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=21.$$

이 혼합물을 균일한 겔이 수득될때까지 60℃에서 30분간 교반하고 90℃의 공기흐름에서 건조하고 먼저 질소흐름속에서 3시간동안 다시 공기흐름속에서 10시간동안 550℃로 하소(calcine)시킨다. 초기에 공급한 실리콘 및 알루미눔에 대한 정량적 수득량으로서 30g의 알루미나-실리카겔을 수득하였으며 이 겔은 다시 1내지 2mm의 입자형상으로 만든다. 생성물은 다음과 같은 특성을 갖는다:

$$-\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 몰비율}=100/1$$

-비표면적=800^m/g(Carlo Erba Sorptomatic 1800 장치로 측정).

-공극율=0.44ml/g, 평균 기공직경크기=10Å 또한 기공의 직경 크기가 30Å 를 초과하는 기공은 없음(Carlo Erba Sorptomatic 1800으로 측정).

[실시예 2]

실시예 1에서와 같이 제조한 7.1g(10ml)의 알루미나-실리카겔 촉매를 내경 15mm의 가열된 강철 유동 반응기속에 넣는다.

다음과 같은 운전조건에서 프로필렌을 공급한다 :

입구온도 150℃

열점(hot point)온도 163℃

접촉시간 21분

반응생성물을 기체 크로마토그래피법으로 분석하면 다음과 같은 결과가 나온다 :

프로필렌 전환율 70%

선택도 :

경탄화수소(C₈까지의) 11.6%

노넨 25.1%

중탄화수소(C₉+) 63.3%

140시간 반응 후 다음과 같은 결과를 얻는다 :

프로필렌 전환율 51%

선택도 :

경탄화수소(C₈까지의) 9.2%

노넨 27.1%

중탄화수소(C₉+) 63.7%

9탄소원자까지의 탄화수소가 들어있는 생성물은 옥탄가=96(연구실)과 옥탄가(자동차)=84의 고품질 가솔린이다.

[실시에 3]

실시에 1과 같이 제조한 7.1g(10ml)의 알루미나-실리카겔 촉매를 15mm 내경의 가열된 강철 유동반응 기속에 공급한다. 프로필렌은 다음과 같은 운전 조건하에서 공급한다.

입구온도 120℃
 열점온도 127℃
 압력 30atm(게이지)
 접촉시간 41분

반응생성물을 기체 크로마토그래피법으로 분석한 결과가 다음과 같다 :

프로필렌 전환율 77%

선택도:

경탄화수소(C₈까지) 8.1%

노넨 36.4%

중탄화수소(C₉+) 55.5%

[실시에 4(비교)]

GB 863.539의 실시에 3에서 발표한대로 제조한 6.5mm 길이와 5mm 직경크기로된 압출물 형태의 8.3g(10ml)의 인산-실리카 촉매를 앞서의 예와 같은 반응기속에 공급하였다. 프로필렌은 다음과 같은 운전조건하에서 공급한다:

입구온도 150℃
 열점온도 154℃
 압력 30atm(게이지)
 접촉시간 17분

반응생성물을 기체 크로마토그래피법으로 분석한 결과가 다음과 같다:

프로필렌 전환율 48%

선택도:

경탄화수소(C₈까지) 4.3%

노넨 48.0%

중탄화수소 47.7%

이러한 특성은 반응 100시간까지 일정하게 유지된다.

알루미나-실리카겔 촉매의 활성이 특히 초기에 종래적인 인산-실리카 촉매 보다 탁월한 것으로 밝혀졌다.

[실시에 5]

여기에서는 실시에 2에 따른 동일한 촉매를 공기중에서 7시간동안 500℃로 가열하여 재생시킨 후 사용한다(가열 구배 50℃/시간). 7.1 g(10ml)의 재생촉매를 15mm 내경의 가열된 강철 유동 반응기속에 넣는다.

프로필렌을 다음의 운전조건하에서 공급한다 :

입구온도 150℃
 열점온도 163℃
 압력 30atm(게이지)
 접촉시간 21분

이 반응생성물을 기체 크로마토그래피법으로 분석한 결과가 다음과 같다:

프로필렌 전환율 63%

선택도:

경탄화수소(C₈까지) 9.6%

노넨	22.8%
중탄화수소(C ₉ +)	67.6%
180시간 반응 후 다음과 같은 결과를 얻는다:	
프로필렌 전환율	51%
선택도:	
경탄화수소(C ₈ 까지)	13.4%
노넨	25.0%
중탄화수소(C ₉ +)	61.6%

이 데이터는 알루미나-실리카겔 촉매 효능이 열재생에 따라 보유될 수 있음을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

30/1 내지 500/1 의 실리카/알루미나 몰비율과 500 내지 1000m²/g의 비표면적과, 0.3 내지 0.6ml/g 의 총 공극부피와, 기공의 평균직경 크기가 10Å 이하이고, 30Å 이상의 직경크기로된 기공은 없는 것을 특징으로 하는 X-선 비결정형 알루미나-실리카겔 촉매로 올레핀을 반응시키는 것으로된 프로필렌 소중합방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응이 100℃ 내지 250℃ 온도로 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 반응이 120℃ 내지 200℃의 온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 반응이 10 내지 70atm의 압력에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 접촉시간이 5 내지 90분인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 알루미나-실리카겔 촉매를 알루미나, 실리카 또한 티타늄과 마그네슘 산화물중 선택된 금속산화물과 혼합하여 사용하고 금속산화물에 대한 겔의 중량비가 50/50 내지 95/5 특히 70/30 내지 90/10인 것을 특징으로 하는 방법.