



등록특허 10-2698053



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월26일  
(11) 등록번호 10-2698053  
(24) 등록일자 2024년08월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 31/12* (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)  
*B01J 31/14* (2006.01) *C07C 11/08* (2006.01)  
*C07C 2/30* (2006.01) *C07C 7/20* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*B01J 31/128* (2013.01)  
*B01J 31/0204* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7022425
- (22) 출원일자(국제) 2017년01월05일  
심사청구일자 2021년12월15일
- (85) 번역문제출일자 2018년08월03일
- (65) 공개번호 10-2018-0100193
- (43) 공개일자 2018년09월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/012299
- (87) 국제공개번호 WO 2017/120310  
국제공개일자 2017년07월13일
- (30) 우선권주장  
62/275,932 2016년01월07일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현  
JP10045637 A
- (73) 특허권자  
사우디 아라비안 오일 컴퍼니  
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스  
5000  
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤  
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2쵸메 7반 1고
- (72) 발명자  
카와지 모타즈  
사우디아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스  
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내  
알 야미 후사인  
사우디아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스  
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 서대종

(54) 발명의 명칭 오염방지용 올리고머화 촉매제

**(57) 요 약**

올레핀 올리고머화 시, 특히 에틸렌의 1-부텐으로의 이량체화 시 중합체 오염을 저감시키고, 그리고 적어도 1종의 티타네이트 화합물, 적어도 1종의 알루미늄 화합물 및 적어도 1종의 오염방지제를 포함하는 촉매제가 기재되어 있다. 오염방지제는 R1기에 결합된, R2기에 결합된, 그리고 R3기에 결합된 중심의 알루미늄 원자를 포함하는 구조를 포함한다. 화학기 R1, R2 및 R3 중 하나 이상은 구조  $-0((\text{CH}_2)_n\text{O})_m\text{R}_4$ 를 포함하는 오염방지용 기이되, 여기서  $n$ 은 1 내지 20의 정수이고,  $m$ 은 1 내지 100의 정수이며, 그리고 R4는 하이드로카빌기이다. 오염방지용 기를 포함하지 않는 화학기 R1, R2 또는 R3은, 만약 존재한다면, 하이드로카빌기이다.

(52) CPC특허분류

*B01J 31/0212* (2013.01)

*B01J 31/122* (2013.01)

*B01J 31/143* (2013.01)

*C07C 11/08* (2013.01)

*C07C 2/30* (2013.01)

*C07C 7/20* (2013.01)

*B01J 2208/00707* (2013.01)

*B01J 2231/20* (2013.01)

*B01J 2531/46* (2013.01)

(72) 발명자

**샤이크 소헬**

사우디아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스  
5000 사우디 아라비안 오일 컴퓨터 내

**쉬 웨이**

사우디아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스  
5000 사우디 아라비안 오일 컴퓨터 내

---

**소고 겐지**

일본 104-8260 도쿄 츄오쿠 신카와 2쵸메 27-1 스  
미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내

## 명세서

### 청구범위

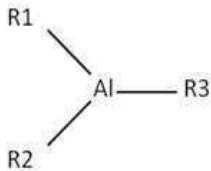
#### 청구항 1

촉매계(catalyst system)로서,

적어도 1종의 티타네이트 화합물;

적어도 1종의 알루미늄 화합물; 및

적어도 1종의 오염방지제 또는 이의 유도체를 포함하되, 상기 오염방지제는 하기 구조를 포함하는, 촉매계:



상기 구조 중, 화학기 R1, R2 및 R3 중 하나 이상은 구조  $-0((CH_2)_nO)_mR4$ 를 포함하는 오염방지용 기(antifouling group)이되,

n은 1 내지 20의 정수이고;

m은 1 내지 100의 정수이며; 그리고

R4는 하이드로카빌기이고; 그리고

상기 오염방지용 기를 포함하지 않는 상기 화학기 R1, R2 또는 R3은, 만약 존재한다면, 하이드로카빌기이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, n은 1 내지 5인, 촉매계.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, m은 1 내지 20인, 촉매계.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, R4는 1 내지 100개의 탄소 원자를 갖는, 촉매계.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 에터 화합물을 더 포함하는, 촉매계.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 에터 화합물은 테트라하이드로퓨란, 다이옥산 또는 테트라하이드로페란인, 촉매계.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 티타네이트 화합물 중 적어도 1종은 알킬 티타네이트인, 촉매계.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 알킬 티타네이트는 구조  $Ti(OR)_4$ 를 갖되, R은 2 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 분자체 또는 직쇄 알킬 라디칼인, 촉매계.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 상기 알킬 티타네이트는 테트라에틸 티타네이트, 테트라아이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부

틸 티타네이트, 또는 2-테트라에틸헥실 티타네이트로부터 선택되는, 촉매계.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 화합물 중 적어도 1종은 구조  $AlR'_3$  또는  $AlR'_2H$ 를 갖되,  $R'$ 은 2 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 분지쇄 또는 직쇄 알킬 라디칼인, 촉매계.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 화합물 중 적어도 1종은 트라이에틸알루미늄, 트라이프로필알루미늄, 트라이-아이소-부틸알루미늄, 트라이헥실알루미늄 또는 알루미녹산으로부터 선택되는, 촉매계.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 총 티타네이트 화합물 대 총 알루미늄 화합물의 몰비가 1:10 내지 1:1.5인, 촉매계.

### 청구항 13

제1항에 있어서, 총 티타네이트 화합물 대 총 오염방지제의 몰비가 1:5 내지 1:0.01인, 촉매계.

### 청구항 14

제5항에 있어서, 총 티타네이트 화합물 대 총 에터 화합물의 몰비가 1:10 내지 1:0인, 촉매계.

### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 다음 중 둘 이상을 추가로 포함하는, 촉매계:

$n$ 은 1 내지 5의 정수이고;

$m$ 은 1 내지 20의 정수이며; 그리고

$R_4$ 는 1 내지 100개의 탄소 원자를 갖는다.

### 청구항 16

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 다음 중 둘 이상을 추가로 포함하는, 촉매계:

총 티타네이트 화합물 대 총 알루미늄 화합물의 몰비가 1:10 내지 1:1.5이고;

총 티타네이트 화합물 대 총 오염방지제의 몰비가 1:5 내지 1:0.01이며; 그리고

총 티타네이트 화합물 대 총 에터 화합물의 몰비가 1:10 내지 1:0이다.

### 청구항 17

제1항 내지 제6항 또는 제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티타네이트 화합물 중 적어도 1종은 알킬 티타네이트이며, 다음 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 촉매계:

상기 알킬 티타네이트는 구조  $Ti(OR)_4$ 를 갖되,  $R$ 은 2 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 분지쇄 또는 직쇄 알킬 라디칼이며; 그리고

상기 알킬 티타네이트는 테트라에틸 티타네이트, 테트라아이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 또는 2-테트라에틸헥실 티타네이트로부터 선택된다.

### 청구항 18

제1항 내지 제9항 또는 제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 다음 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 촉매계:

상기 알루미늄 화합물 중 적어도 1종은 구조  $AlR'_3$  또는  $AlR'_2H$ 를 갖되,  $R'$ 은 2 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 분지쇄 또는 직쇄 알킬 라디칼이며; 그리고

상기 알루미늄 화합물 중 적어도 1종은 트라이에틸알루미늄, 트라이프로필알루미늄, 트라이-아이소-부틸알루미

늄, 트라이헥실알루미늄 또는 알루미녹산으로부터 선택되는, 촉매계.

### 청구항 19

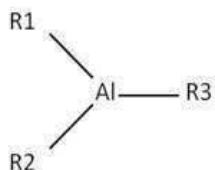
1-부텐을 제조하는 방법으로서,

에틸렌을 촉매계와 접촉시켜 상기 에틸렌을 올리고화시켜서 1-부텐을 형성시키는 단계를 포함하되, 상기 촉매계는,

적어도 1종의 티타네이트 화합물;

적어도 1종의 알루미늄 화합물; 및

적어도 1종의 오염방지제 또는 이의 유도체를 포함하며, 상기 오염방지제는 하기 구조를 포함하는, 1-부텐을 제조하는 방법:



상기 구조 중, 화학기 R1, R2 및 R3 중 하나 이상은 구조  $-O((CH_2)_nO)_mR4$ 를 포함하는 오염방지용 기이되,

n은 1 내지 20의 정수이고;

m은 1 내지 100의 정수이며; 그리고

R4는 하이드로카빌기이고;

상기 오염방지용 기를 포함하지 않는 상기 화학기 R1, R2 또는 R3은, 만약 존재한다면, 하이드로카빌기이다.

### 청구항 20

삭제

### 청구항 21

삭제

### 청구항 22

삭제

### 청구항 23

삭제

### 청구항 24

삭제

### 청구항 25

삭제

### 청구항 26

삭제

### 청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

#### 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002]

본 출원은 미국 가특허 출원 제62/275,932호(출원일: 2016년 1월 7일, 발명의 명칭: "ANTIFOULING OLIGOMERIZATION CATALYST SYSTEMS")에 대한 우선권을 주장하며, 이 기초 출원은 이의 전문이 참고로 본 개시 내용에 편입된다.

[0003]

#### 기술분야

[0004]

본 개시내용의 실시형태는 일반적으로 에틸렌 올리고머화에 이용되는 촉매계(catalyst system), 보다 구체적으로는 바람직하지 않은 중합을 저감시키는 에틸렌 올리고머화에 이용되는 오염방지용 촉매계에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0005]

1-부텐 및 1-헥센은, 특히 폴리에틸렌의 제조를 위한 중요한 석유화학 제품이다. 에틸렌과 기타 알파-올레핀, 특히 1-부텐 및 1-헥센의 반응은, 유용한 상업적 중합체인 각종 등급의 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)을 형성 한다. 1-부텐의 공급원은 스팀 크래커(steam cracker) 또는 유동화 촉매 크래커와 같은 탄화수소 크래커의 유출물로부터의 부텐 분획이다. 그러나 이러한 유출물로부터 1-부텐을 회수하는 공정은 당해 공정을 바람직하지 않게 만들 수 있는 몇 가지 어려운 공정을 필요로 한다.

[0006]

이러한 상업적 공정은 에틸렌을 1-부텐 및 1-헥센과 같은 알파 올레핀으로 선택적으로 올리고머화시킨다. 상업적으로 성공적인 이량체화 공정은 문헌[A. Forestiere, et al., "Oligomerization of Monoolefins by Homogenous Catalysts", Oil & Science and Technology—Review de l'Institute Francais du Petrole, pages 663-664 (Volume 64, Number 6, November 2009)]에 기재된 IFP(Institute Francais du Petrole)에 의해 개발된 알파부탄올(Alphabutol™) 공정이다. 이 공정은 에틸렌을 선택적으로 1-부텐으로 올리고머화시키도록 공정 유체로서 1-부텐을 함유하는 기포점 반응기(bubble-point reactor)를 사용한다.

[0007]

올리고머화 시스템에 의한 공지된 문제점, 즉, 중합체 형성이 있다. 긴 체류시간 및 고도로 발열성 반응으로부터의 불량한 열 제거로 인해 폴리에틸렌계 잔사의 형성을 초래한다. 만성 오염의 부작용은 증가하는 빈번한 공정 중지 및 부착된 중합체 잔사를 제거하기 위한 더 높은 유지 비용이다. 중합체 잔사는 층 상에 층을 구축할 수 있고 궁극적으로 유체 흐름에 의해 개소 내 개구부 및 포트를 막하게 한다. 부가적으로, 반응기의 벽을 따른 중합체 코팅이 절연체로서 작용할 수 있고, 이것은 반응기 시스템으로의 열 전달에 부정적으로 작용할 수 있다. 중합체는 또한 반응 공정에 독이 될 수 있거나 촉매적으로 활성일 수 있는 부스러기를 수집할 수도 있다.

[0008]

특히 고질적인 쟁점은 "핫 스팟"(hot spot)의 형성이다. 핫 스팟은 외부 냉각이 비효율적이고 촉매 활성도가 높은 지역이다. 이것은 공정 제어의 소실을 나타낸다. 핫 스팟은, 중합을 비롯하여 부반응을 조성하는 촉매적으로 활성인 물질을 포함하는 수집된 중합체의 지역일 수 있다. 핫 스팟은, 점검되지 않은 채 남아있을 경우, 궁극적으로 냉각능의 소실, 일방적인 중합 반응 또는 둘 다로 인해 공정 중지를 초래할 수 있다.

### 발명의 내용

[0009]

반응 생성물을 형성하기 위한 목적하는 올리고머화율 및 선택성을 유지하면서 반응기 시스템 벽 및 튜브 상의 중합체 오염을 저감시키는 지속적이면서도 효과적인 방법이 있다.

[0010]

일 실시형태에 따르면, 중합체 오염을 저감시키는 촉매계는 적어도 1종의 티타네이트 화합물, 적어도 1종의 알루미늄 화합물, 및 적어도 1종의 오염방지제 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다. 오염방지제는 R1기에 결합된, R2기에 결합된, 그리고 R3기에 결합된 중심의 알루미늄 분자를 포함하는 구조를 포함할 수 있다. 화학기 R1, R2 및 R3 중 하나 이상은 구조  $-0((\text{CH}_2)_n\text{O})_m\text{R4}$ 를 포함하는 오염방지용 기(anti fouling group)일 수 있되, 여기서  $n$ 은 1 내지 20의 정수이고,  $m$ 은 1 내지 100의 정수이며, 그리고 R4는 하이드로카빌기이다. 상기 오염방지용 기를 포함하지 않는 상기 화학기 R1, R2 또는 R3은, 만약 존재한다면, 하이드로카빌기일 수 있다.

[0011] 다른 실시형태에 따르면, 1-부텐은, 에틸렌을 촉매계와 접촉시켜 에틸렌을 올리고화시켜서 1-부텐을 형성시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 촉매계는 적어도 1종의 티타네이트 화합물, 적어도 1종의 알루미늄 화합물 및 적어도 1종의 오염방지제 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다. 오염방지제는 R1기에 결합된, R2기에 결합된, 그리고 R3기에 결합된 중심의 알루미늄 분자를 포함하는 구조를 포함할 수 있다. 화학기 R1, R2 및 R3 중 하나 이상은 구조  $-O((CH_2)_nO)R_4$ 를 포함하는 오염방지용 기일 수 있되, 여기서  $n$ 은 1 내지 20의 정수이고,  $m$ 은 1 내지 100의 정수이며, 그리고 R4는 하이드로카빌기이다. 상기 오염방지용 기를 포함하지 않는 상기 화학기 R1, R2 또는 R3은, 만약 존재한다면, 하이드로카빌기일 수 있다.

[0012] 본 명세서에 기재된 실시형태의 추가의 특징 및 이점은 후술하는 상세한 설명에 기술될 것이고, 부분적으로는 그 설명으로부터 당업자에게 용이하게 명백할 것이거나 또는 후속하는 상세한 설명 및 청구범위를 비롯하여 기재된 실시형태를 시행함으로써 인식할 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

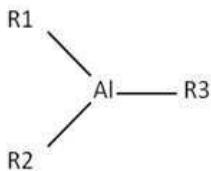
[0013] 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태는, 바람직하지 않은 중합에 의해 초래되는 반응기 오염을 저감시키면서, 1-부텐을 형성시키기 위하여 에틸렌 올리고머화, 예컨대, 에틸렌의 이량체화를 촉진시키는데 이용될 수 있는 촉매계에 관한 것이다. 이들 촉매계는 때때로 "오염방지용 에틸렌 올리고머화 촉매계" 또는 "오염방지용 촉매계"로서 본 개시내용에서 지칭된다. 기재된 오염방지용 촉매계는 적어도 1종의 티타네이트 화합물, 적어도 1종의 알루미늄 화합물 및 적어도 1종의 오염방지제 또는 이의 이량체를 포함할 수 있다. 오염방지용 촉매계는 1종 이상의 에터 화합물을 더 포함할 수 있다. 오염방지용 촉매계는, 본 개시내용에서 때때로 "오염"이라고도 지칭되는 바람직하지 않은 중합을 저감시키면서, 1-부텐을 제조하기 위하여 에틸렌을 선택적으로 올리고머화하는데 이용될 수 있다. 예를 들어, 반응기 오염은, 유체 흐름을 저감시킬 수 있고 반응기 시스템 내 유체가 소정의 비율로 흐르는 것을 완전히 차단하거나 적어도 부분적으로 차단할 수 있는 고체 폴리에틸렌계 잔사의 형성으로 인해 일어날 수 있다. 기재된 "오염방지용 에틸렌 올리고머화 촉매계" 또는 "오염방지용 촉매계"는 반응 동안 오염을 완전히 제거할 수 없는 것이 이해되어야 한다. 그러나, 이들 촉매계는 본 개시내용에 기재된 바와 같은 오염 방지제를 포함하지 않는 촉매계와 비교해서 오염을 저감시킨다. 또한, 본 개시내용의 촉매계는 에틸렌 올리고머화 반응, 예컨대, 1-부텐을 형성하기 위한 에틸렌 이량체화에서 유용할 수 있는 한편, 이는 또한 다른 화학반응의 촉매 작용에 유용할 수 있으며, 본 개시내용에 기재된 오염방지용 촉매계는 에틸렌의 1-부텐으로의 이량체화에 이들의 용도를 제한하는 것으로 고려해서는 안되는 것이 이해되어야 한다.

[0014] 본 개시내용에서 앞서 기재된 바와 같이, 기재된 오염방지용 촉매계의 실시형태가 1종 이상의 티타네이트 화합물을 포함할 수 있다. 수종의 티타네이트 화합물이 오염방지용 촉매계에 포함될 수 있는 한편, 몇몇 실시형태에 있어서, 단일의 티타네이트 화합물이 오염방지용 촉매계에 포함될 수 있다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 티타네이트 화합물은 알킬 티타네이트일 수 있다. 알킬 티타네이트는 구조  $Ti(OR)_4$ 를 가질 수 있고, 여기서 R은 분자체 또는 직쇄 알킬기이다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 각각의 알킬기는 2 내지 8개의 탄소를 포함할 수 있으며, 여기서 각각의 R기는 동일 또는 상이할 수 있다. 적합한 알킬 티타네이트는 테트라에틸 티타네이트, 테트라아이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트(때때로 티타늄 부록사이드 또는 테트라부틸 오쏘티타네이트로 지칭됨), 2-테트라에틸헥실 티타네이트를 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 오염방지용 촉매계의 티타네이트 화합물은 테트라-n-부틸 티타네이트로 이루어진다.

[0015] 또한 본 개시내용에서 앞서 기재된 바와 같이, 기재된 오염방지용 촉매계의 실시형태는 1종 이상의 알루미늄 화합물을 포함할 수 있다. 수종의 알루미늄 화합물이 오염방지용 촉매계에 포함될 수 있지만, 몇몇 실시형태에 있어서, 단일의 알루미늄 화합물이 포함될 수 있다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 1종 이상의 알루미늄 알킬 화합물이 오염방지용 촉매계에 포함될 수 있다. 알루미늄 알킬 화합물은  $AlR'_3$  또는  $AlR'_2H$ 의 구조(여기서  $R'$ 은 1 내지 20개의 탄소를 포함하는 직쇄 또는 분자체의 알칸임), 또는 알루미늄 산 구조(즉, 트라이알킬알루미늄 화합물의 부분 가수분해물)를 가질 수 있다. 예를 들어, 그리고 제한으로서가 아니라, 적합한 알루미늄 알킬 화합물은 트라이에틸알루미늄, 트라이프로필알루미늄, 트라이-아이소-부틸알루미늄 및 트라이헥실알루미늄을 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 오염방지용 촉매계의 알루미늄 화합물은 트라이에틸알루미늄으로 이루어진다.

[0016] 오염방지용 촉매계는 1종 이상의 오염방지제 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 유도체는 오염방지제의 유도체 구조, 예컨대, 본 개시내용에 기재된 오염방지제의 이량체, 삼량체, 올리고머, 중합체, 이성질체, 가수분해물을 지칭한다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 오염방지제는 제1 화학기

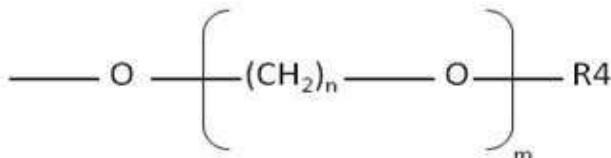
R1, 제2 화학기 R2, 및 제3 화학기 R3의 3개 모두에 결합된 중심의 알루미늄 분자를 포함할 수 있다. 화학구조 #1은 오염방지제의 일반화된 화학구조를 묘사한다.



[0017]

- 화학구조 #1 - 일반화된 오염방지제

하나 이상의 실시형태에 있어서, R1, R2 및 R3 중 1개 이상은 구조  $-O((CH_2)_nO)_mR4$ 를 포함하는 오염방지용 기이며, 여기서 n은 1 내지 20(예를 들어, 1 내지 15, 1 내지 10, 1 내지 5, 1 내지 4, 1 내지 3, 1 내지 2, 2 내지 20, 3 내지 20, 4 내지 20, 5 내지 20, 10 내지 20, 또는 15 내지 20)의 정수이고, m은 1 내지 100(예를 들어, 1 내지 10, 1 내지 20, 1 내지 30, 1 내지 40, 1 내지 50, 1 내지 75, 5 내지 100, 10 내지 100, 25 내지 100, 50 내지 100, 또는 75 내지 100)의 정수이며, 그리고 R4는 하이드로카빌기이다. 오염방지용 기인  $-O((CH_2)_nO)_mR4$ 의 구조는 화학구조 #2로 묘사된다. 중심의 알루미늄 원자는 R4 하이드로카빌기와는 반대쪽의 오염방지용 기의 말단 산소에 결합된다. 본 개시내용 전체를 통해서 사용된 바와 같이, 하이드로카빌기는 수소 및 탄소 원자로 이루어진 화학기를 지칭한다. 예를 들어, 하이드로카빌기는 분지형 또는 비분지형일 수 있고, 1종 이상의 알칸 모이어티, 1종 이상의 알켄 모이어티, 1종 이상의 알킨 모이어티, 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 하이드로카빌기는 환식 또는 방향족 모이어티를 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, R4는 1 내지 100개의 탄소 원자, 예컨대, 5 내지 50개의 탄소 원자, 또는 12 내지 28개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기일 수 있다.



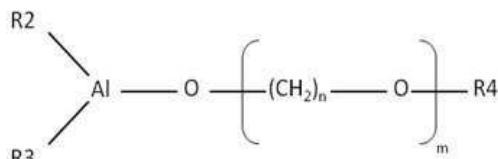
[0020]

- 화학구조 #2 - 오염방지용 기

본 개시내용에 앞서 기재된 바와 같이, R1, R2 및 R3 중 1개, 2개 또는 3개 모두는 화학구조 #2의 구조를 포함하는 오염방지용 기를 포함할 수 있다. 본 개시내용에 기재된 실시형태에 있어서, 오염방지용 기를 포함하지 않는 화학기 R1, R2 또는 R3은, 만약 존재한다면, 하이드로카빌기이다. 예를 들어, R1은 화학구조 #2로 묘사된 구조를 갖는 오염방지용 기일 수 있고, R2 및 R3은 하이드로카빌기일 수 있다. 다른 실시형태에 있어서, R1 및 R2는 화학구조 #2로 묘사된 구조를 갖는 오염방지용 기일 수 있고, R3은 하이드로카빌기일 수 있다. 다른 실시형태에 있어서, R1, R2 및 R3은 화학구조 #2로 묘사된 구조를 갖는 오염방지용 기일 수 있다. R1, R2 및 R3 중 적어도 2개가 하이드로카빌기일 경우, 이들은 서로 동일할 수 있거나 또는 상이한 하이드로카빌기일 수 있다. 또한, R1, R2, 또는 R3 중 2개 이상이 오염방지용 기일 경우, 오염방지용 기는 동일 또는 화학적으로 상이할 수 있다. 그러나, 이들은 각각 화학구조 #2로 묘사된 일반 구조를 가질 것이다. 하이드로카빌기인 R1, R2 및 R3은 1 내지 100개의 탄소 원자, 예를 들어, 1 내지 50개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 예를 들어, R1, R2 또는 R3이 하이드로카빌기이면, 이들은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기와 같은 직쇄 알칸일 수 있다.

[0023]

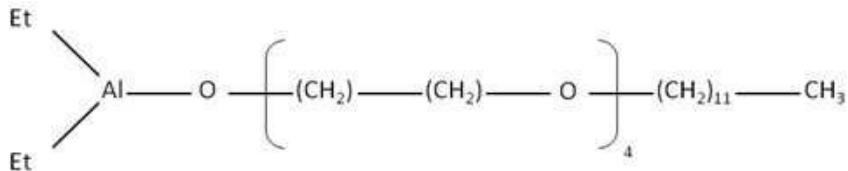
예로서, R1이 오염방지용 기이고, R2 및 R3이 하이드로카빌기이면, 오염방지제의 일반화된 구조는 하기 화학구조 #3으로 표시될 수 있다.



[0024]

- 화학구조 #3 - 일반화된 오염방지제의 예

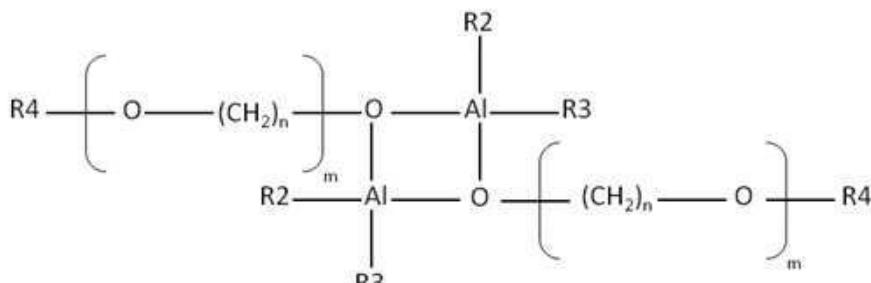
[0026] 하나 이상의 실시형태에 있어서, 오염방지제는 에틸기인 R1기, 에틸기인 R2기, 및 구조  $-O((CH_2)_nO)_mR4$ (여기서  $n = 2$ ,  $m = 4$ , 그리고 R4는 도데실기임)를 갖는 오염방지용 기인 R3을 포함할 수 있다. 이러한 오염방지제는  $(CH_3CH_2)_2AlO(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_11CH_3$ 로서 기재될 수 있고, 그리고 화학구조 #4로 묘사된 화학 구조(여기서 "Et"는 에틸기를 나타냄)를 갖는다.



[0027]

• **화학구조 #4 - 오염방지제의 예**

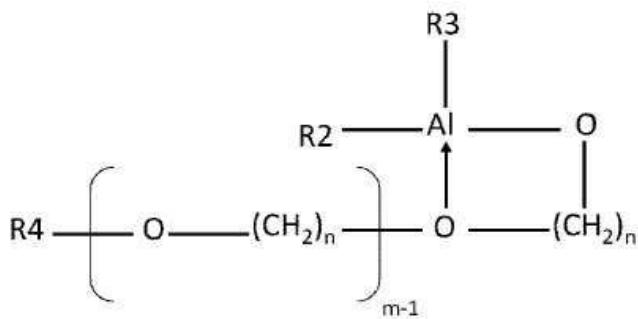
[0029] 하나 이상의 실시형태에 있어서, 오염방지제는 오염방지제의 유도의 일례로서 본 명세서에서 지칭되는 이량체화된 형태로서 존재할 수 있다. 제조된 오염방지제는 이량체화된 형태와 비-이량체화된(즉, 비-결합된) 형태 둘다에서 존재할 수 있다. 예를 들어, 이량체화된 상태에 있어서, 오염방지제는 화학구조 #5에 나타낸 바와 같은 구조를 포함할 수 있다. 화학구조 #5는 화학구조 #3에 묘사된 오염방지제 구조의 이량체화된 실시형태를 나타낸다. 이량체화된 실시형태에 있어서, 결합은 오염방지제 분자의 중심의 알루미늄 원자와 이웃하는 오염방지제 분자 사이에 형성될 수 있다. 화학구조 #5에 있어서, 중심의 알루미늄 원자는 이의 중심의 알루미늄 원자에 가장 가까운 이웃하는 오염방지제에서 산소 원자에 결합되는 한편, 다른 실시형태에 있어서는, 이것은 그 사례가 아닐 수 있으며, 중심의 알루미늄 원자는 이의 중심의 알루미늄 원자에 가장 가깝지 않은 이웃하는 오염방지제의 산소 원자와 결합할 수 있다.



[0030]

• **화학구조 #5 - 이량체화된 오염방지제의 예**

[0032] 하나 이상의 실시형태에 있어서, 오염방지제는 상이한 상태에서 존재할 수 있으며 하나의 이러한 예는 화학구조 #6으로 묘사된다. 이성질체는 오염방지제의 유도체 구조의 일례이다. 예를 들어, 화학구조 #6에 묘사된 바와 같이, 오염방지제의 중심의 알루미늄 원자는 단일의 오염방지용 기의 2개의 산소 원자에 결합될 수 있다. 화학구조 #6은, 중심의 알루미늄 원자에 가장 가까운 2개의 산소 원자가 중심의 알루미늄 원자와 결합되는 이성질체를 묘사하는 한편, 다른 실시형태에 있어서, 다른 이성질체는, 예컨대, 오염방지제 분자 내 중심의 알루미늄 원자에 다른 산소 원자와 가깝지 않은 산소 원자와의 결합을 형성할 경우 형성된 이성질체로서 형성될 수 있다. 예를 들어, 화학구조 #6은 2개의 산소 원자와 n개의 탄소 원자를 갖는 고리 구조를 나타내는 한편, 3개 이상의 산소 원자를 갖는 고리와 같은 더 큰 고리 구조는 다른 이성질체에서 형성될 수 있다. 화학구조 #6에 도시된 것과 같은, 기재된 오염방지제의 이성질체는 오염방지제로 간주되고 화학구조 #1에 묘사된 기본 구조에 적합화되는 것이 이해되어야 한다. 예를 들어, 중심의 알루미늄에 결합된 2개의 산소 원자의 존재(여기서 2개의 산소 원자가 오염방지용 기의 일부임)는 화학구조 #1에 묘사된 기본 구조에 일치하는 것으로 고려된다.



[0033]

• **화학구조 #6 - 오염방지제의 이성질체의 예**

[0035]

하나 이상의 실시형태에 있어서, 오염방지용 촉매계는 하나 초과의 분자종의 오염방지제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 오염방지용 촉매계는 다양한 수의 오염방지용 기를 갖는 오염방지제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 오염방지제 분자는 없거나, 1, 2 또는 3개의 오염방지용 기를 포함할 수 있는 한편, 다른 것은 상이한 수의 오염방지용 기를 포함한다. 이를 오염방지제 종들의 혼합물은 각각 중심의 알루미늄 원자에 부착된 하이드로카빌기 대 오염방지용 기의 별크 몰비를 특징으로 할 수 있는 별크 오염방지제를 형성할 수 있다. 예를 들어, 오염방지제의 절반이 하나의 오염방지용 기 및 2개의 하이드로카빌기를 갖고, 오염방지제의 다른 절반이 2개의 오염방지용 기와 1개의 하이드로카빌기를 갖는다면, 하이드로카빌기 대 오염방지용 기의 별크 몰비는 1:1일 것인데 그 이유는 하이드로카빌기 대 오염방지용 기의 별크 동등량이 있기 때문이다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 하이드로카빌기 대 오염방지용 기의 별크 몰비는 1:1 내지 20:1일 수 있다. 하이드로카빌기 대 오염방지용 기의 별크 몰비의 비제한적인 예는 1:1 내지 2:1, 1:1 내지 3:1, 1:1 내지 4:1, 1:1 내지 5:1, 1:1 내지 10:1, 1:1 내지 15:1, 2:1 내지 20:1, 3:1 내지 20:1, 4:1 내지 20:1, 5:1 내지 20:1, 10:1 내지 20:1, 또는 15:1 내지 20:1을 포함한다. 하나 이상의 실시형태에 따르면, 하이드로카빌기 대 오염방지용 기의 별크 몰비는 1.5 내지 2.5, 1.8 내지 2.2, 또는 2이다.

[0036]

하나 이상의 실시형태에 있어서, 오염방지용 촉매계는 1종 이상의 에터 화합물을 포함할 수 있다. 1종 이상의 에터 화합물은 테트라하이드로퓨란(THF), 다이옥산, 테트라하이드로피란(THP), 또는 이들의 조합물 등(이들로 제한되지 않음)의 환식 에터를 포함할 수 있다.

[0037]

오염방지용 촉매계는 적어도 1종 이상의 티타네이트 화합물, 1종 이상의 알루미늄 화합물, 및 1종 이상의 오염방지제를 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 총 티타네이트 화합물 대 총 알루미늄 화합물의 몰비는 1:10 내지 1:1.5(예를 들어, 1:10 내지 1:2, 1:10 내지 1:3, 1:10 내지 1:4, 1:10 내지 1:5, 1:10 내지 1:6, 1:10 내지 1:7, 1:10 내지 1:8, 1:10 내지 1:9, 1:9 내지 1:1.5, 1:8 내지 1:1.5, 1:7 내지 1:1.5, 1:6 내지 1:1.5, 1:5 내지 1:1.5, 1:4 내지 1:1.5, 1:3 내지 1:1.5, 또는 1:2 내지 1.5)일 수 있다.

[0038]

하나 이상의 실시형태에 있어서, 총 티타네이트 화합물 대 총 오염방지제의 몰비는 1:5 내지 1:0.01(예를 들어, 1:5 내지 1:0.05, 1:5 내지 1:0.1, 1:5 내지 1:0.3, 1:5 내지 1:0.5, 1:5 내지 1:0.7, 1:5 내지 1:1, 1:5 내지 1:2, 1:5 내지 1:3, 1:5 내지 1:4, 1:4 내지 1:0.01, 1:3 내지 1:0.01, 1:2 내지 1:0.01, 1:1 내지 1:0.01, 1:0.7 내지 1:0.01, 또는 1:0.3 내지 1:0.01)일 수 있다.

[0039]

하나 이상의 실시형태에 있어서, 총 티타네이트 화합물 대 총 에터 화합물의 몰비는 1:20 내지 1:0(예를 들어, 1:15 내지 1:0, 1:10 내지 1:0, 1:5 내지 1:0, 1:1 내지 1:0, 1:0.5 내지 1:0, 1:0.3 내지 1:0, 1:0.1 내지 1:0, 1:20 내지 1:0.1, 1:20 내지 1:0.5, 1:20 내지 1:1, 1:20 내지 1:5, 1:20 내지 1:10)일 수 있다.

[0040]

앞서 기재된 오염방지용 촉매계의 성분의 몰비는 티타네이트 화합물의 총량에 대한 오염방지용 촉매계의 각각의 성분의 총량을 나타내는 것임이 이해되어야 하며, 여기서 "총"량은 특정 성분 유형(즉, 티타네이트 화합물, 알루미늄 화합물, 에터 화합물, 또는 오염방지제)으로서 간주될 수 있는 모든 종의 오염방지용 촉매계의 몰량을 지칭한다. 성분의 총량은 각각 티타네이트 화합물, 알루미늄 화합물, 에터 화합물, 또는 오염방지제인 2종 이상의 화학종을 포함할 수 있다. 또한, 본 개시내용에서 사용되는 바와 같이, 알루미늄 화합물의 총량은 오염방지제로서 간주되는 분자를 포함하지 않는 것임이 이해되어야 한다. 따라서, 본 개시내용에 기재된 바와 같은 오염방지제로 간주되는 임의의 종은 오염방지제가 알루미늄 중심 원자를 포함하고 다르게는 알루미늄-함유 화합물로서 간주될 수 있음에도 불구하고 알루미늄 화합물의 총량에 대해서 기여하지 않는다.

[0041]

하나 이상의 실시형태에 있어서, 오염방지제는 탈알킬화되지 않거나, 또는 다른 촉매계와 비교해서 탈알킬화에

저항성이 있다. 에탄 방출 반응은 바람직하지 않을 수 있는데, 이는 공급물 스트림을 오염시킬 수 있기 때문이다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 오염방지제는 티타네이트 화합물 또는 알루미늄 화합물 중 1종 이상 화합물의 촉매 중심을 불활성화시키지 않는다.

[0042] 본 개시내용의 다른 실시형태에 따르면, 1-부텐이 제조될 수 있다. 1-부텐 제조 방법에 따르면, 에틸렌은 에틸렌을 올리고머화시켜 1-부텐을 형성시키기 위하여 앞서 기재된 오염방지용 촉매제와 접촉될 수 있다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 에틸렌과 오염방지용 촉매제는 반응기로 공급되어 혼합된다. 반응은 회분식 반응으로서 또는 연속 공정 반응, 예컨대, 연속 교반 탱크 반응기 공정으로서 수행될 수 있다. 실시형태에 따르면, 반응기의 압력은 5 bar 내지 100 bar일 수 있고, 반응기 온도는 30 ℃ 내지 180℃일 수 있다. 그러나 이들 범위를 벗어난 공정 조건이, 특히 반응기 시스템의 특정 설계 및 반응물 및 촉매의 농도를 감안해서 특히 상정된다.

### 실시예

[0044] 오염방지용 촉매제의 각종 실시형태가 이하의 실시예에 의해 더욱 명확해질 것이다. 실시예는 사실상 예시적이며, 본 개시내용의 주제를 제한하는 것으로 이해되어서는 안 된다.

[0045] 화학구조  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{AlO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (화학구조 #4로 나타냄)를 갖는 오염방지제를 형성하기 위하여, 10 밀리리터( $\text{mL}$ )의 트라이에틸 알루미늄(헥산 중 1몰(M))을 10 $\text{mL}$ 의 폴리에틸렌 글리콜 도데실 에터(헥산 중 1M)와 반응시켰다. 구체적으로, 폴리에틸렌 글리콜 도데실 에터를 먼저 무수 등급 황산나트륨으로 건조시켜 임의의 잔류 수분을 제거하였다. 이어서, 건조된 폴리에틸렌 도데실 에터를 30 $\text{mL}$  플라스크에서 트라이에틸 알루미늄에 적가하였다. 이어서 이 반응 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 반응은 글러브 박스 내에서 불활성 분위기 중에서 수행되었다. 반응 동안 밝은 색 변화와 에탄 가스의 방출이 관찰되었다. 오염방지용 기에 관하여 본 개시내용에 기재된 바와 같은 n, m 및 R4의 다양한 값을 갖는 오염방지제를 달성하기에 적합한 반응물을 혼입하고 있는 기타 오염방지제가 마찬가지 수법을 통해서 생성되었다.

[0046] 기재된 오염방지용 촉매제의 오염방지 효과를 평가하기 위하여, 에틸렌 올리고머화 반응이 수행되고 평가되었다. 다수의 샘플인 오염방지용 촉매제가 조성되었다. 사용된 오염방지제의 상세한 구조뿐만 아니라 이의 비율이 표 1에 나열되어 있다. 실험을 위하여, 티타늄 테트라부록사이드(표 1에서 "Ti"로 표기됨), THF, 트라이에틸 알루미늄(표 1에서 "TEAL"로 표기됨), 및 오염방지제(표 1에서 "AFA"로 표기됨)를 함유한 촉매 혼합물이 사용되었다. 사용된 오염방지제는 본 개시내용에서 이미 기술되어 있으며, 화학구조 #3(실험을 위하여, R2 및 R3은 에틸기이고, n, m 및 R4는 표 1에 특정되어 있음)에 묘사되어 있다. 오염방지제를 함유하는 촉매 혼합물에 부가해서, 오염방지제를 함유하지 않는 비교예가 시험되었고, 오염방지제를 함유하는 촉매제와 비교되었다.

[0047] 샘플 촉매제의 성분이 제조되었고, 글러브 박스에 금속 주입 실린더로 옮겼다. THF는 (THF가 포함되는 샘플에서) 티타늄 테트라부록사이드와 사전 혼합되고 주입 실린더로 옮기고, 오염방지제는 용매로서 사용되는 헥탄(1M) 중 트라이에틸 알루미늄과 사전 혼합되었다. 올리고머화 반응은 오토클레이브 회분식 반응기 유닛(1000 $\text{mL}$  용적)에서 수행되었다. 전형적인 반응 시행에 있어서, 반응기 용기는 산소 및 수분을 제거하기 위하여 초순수 질소로 진공 퍼지되었다. 이어서, 회분식 반응기는 무수 헥탄으로 채워지고 50℃에서 유지되었다. 이어서, 오염방지제 및 헥탄(1M) 중 트라이에틸 알루미늄 용액을 반응 용기에 도입하였다. 이어서 티타늄 테트라부록사이드와 THF를 함유하는 사전 혼합된 용액을 반응 용기에 도입하였다. 촉매 용액은 1 마이크로몰의 티타늄 테트라부록사이드의 농도를 지녔다. 촉매제의 성분의 도입 후에, 반응기는 에틸렌으로 2.3 메가-파스칼(MPa)로 가압되었고 반응기의 온도는 300 rpm의 교반 속도로 53℃로 설정되었다. 이량체화 반응은 30분 후에 2 $\text{mL}$ 의 에탄올을 주입함으로써 종결되었다. 반응기는 이어서 감압되었다. 나머지 고체 중합체가 여과되고, 110℃에서 오븐에서 하룻밤 건조되고 칭량되었다.

[0048] 표 1은 샘플 촉매제의 각각을 이용한 반응에 대해서 중합체 침착물의 중량 및 이량체화 활성도를 나타낸다. 표 1의 반응 데이터에 의해 명백한 바와 같이, 오염방지용 첨가제의 첨가는 중합체 형성을 크게 저감시켰다.

### 표 1

	Ti:THF:TEAL:AFA의 몰비	n	m	R4	활성도(에틸렌의 그램/시간/티타늄의 밀리몰)	생성된 중합체 (mg)
비교예 1	1:4:7.5:0	N/A	N/A	N/A	221	200

실시예 1	1:4:7:0.4	2	4	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -n	291	35
실시예 2	1:4:7.5:3	2	10	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -n	224	21
실시예 3	1:4:7.5:3	2	20	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -n	228	78
비교예 2	1:6:7.5:0	N/A	N/A	N/A	190	187
실시예 4	1:6:7.5:0.6	2	4	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -n	254	N/A
비교예 3	1:6:7.5:0	N/A	N/A	N/A	278	91
실시예 5	1:6:7.5:0.6	2	2	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -n	276	4
실시예 6	1:6:7.5:0.6	2	4	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -n	289	6
실시예 7	1:6:7.5:1	2	4	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -n	263	4