(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월13일
(11) 등록번호 10-1585365
(24) 등록일자 2016년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 1/24 (2006.01) *B01J 21/02* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C07C 1/207* (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7018090
(22) 출원일자(국제) 2012년12월20일
심사청구일자 2014년06월30일
(85) 번역문제출일자 2014년06월30일
(65) 공개번호 10-2014-0099931
(43) 공개일자 2014년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/083124
(87) 국제공개번호 WO 2013/108543
국제공개일자 2013년07월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-010148 2012년01월20일 일본(JP)
JP-P-2012-010149 2012년01월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP03041035 A

(73) 특허권자
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
이시바시, 마사야스
일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤나이
오오쿠보, 츠네유키
일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤나이
(74) 대리인
특허법인원전

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 정다원

(54) 발명의 명칭 **올레핀의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 케톤의 공존하라 하더라도, 케톤의 알돌 축합 등의 부반응을 일으키지 않고 알코올의 탈수 반응에 의해서 올레핀을 고효율로 제조하는 것이 가능한 올레핀의 제조 방법을 제공하는 것, 단일 반응 공정에서 케톤과 수소를 직접 반응시킴으로써 고활성이고 또한 고선택율로 대응하는 올레핀을 제조할 수 있는 올레핀의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

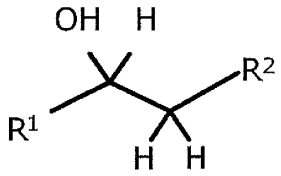
본 발명의 올레핀의 제조 방법은, 오르토규산알킬로부터 조제된 실리카겔(X)과 수용성 알루미늄 화합물을 접촉하고 뒤이어 소성함으로써 얻을 수 있거나, 또는 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)로부터 얻어지고, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~350ppm 함유하는 실리카겔(A)을 탈수 촉매로서 이용하는 알코올로부터 올레핀의 제조 방법, 및 상기 실리카겔(A)과 은 함유 무기물질(B)의 존재하, 케톤 및 수소로부터 단일 반응 공정에서 올레핀을 제조하는 방법이다.

명 세 서

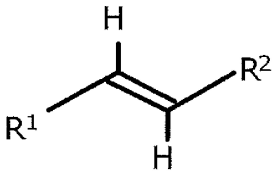
청구범위

청구항 1

알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 1~350ppm 함유하는, 화학 처리된 실리카겔(A)을 탈수 촉매로서 이용하는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식(Ⅰ)로 표시되는 알코올로부터 하기 일반식(Ⅱ)로 표시되는 올레핀의 제조방법.



(I)



(II)

(일반식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)에 있어서, R^1은 탄소수 1~5의 알킬기이며, R^2는 수소 원자이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실리카겔(A)이, 오르토규산알킬로부터 조제된 실리카겔(X)과 수용성 알루미늄 화합물을 접촉하고, 뒤이어 소성하여 얻어지고, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계해서 2~20ppm 함유하는 실리카겔(A1)인 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 실리카겔(A)이, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)로부터 얻어지고, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 또한 알칼리 금속과 알칼리토류 금속을 합계하여 1~350ppm 함유하는 실리카겔(A2)인 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 실리카겔(A2)이, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)을, pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로 접촉 처리하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔(A2-1)인 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 실리카겔(A2)이, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)과 수용성 알루미늄 화합물을 접촉하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔(A2-2)인 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 실리카겔(A2)이, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)을, pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로 접촉 처리하고, 뒤이어 수용성 알루미늄 화합물과 접촉하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔(A2-3)인 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.

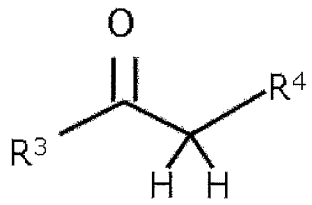
청구항 7

제3항에 있어서, 상기 실리카겔(A2)이, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)과 수용성 알루미늄 화합물을 접촉하고, 뒤이어 pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로 접촉 처리하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔(A2-4)인 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(Ⅰ)로 표시되는 알코올에 대해서 0.01~10배 중량의, 하기 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 케톤을 공존시키는 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.



(Ⅲ)

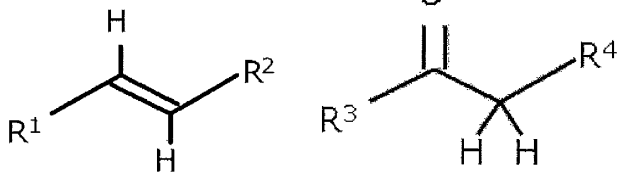
(일반식(Ⅲ)에 있어서, R^3은 탄소수 1~5의 알킬기이며, R^4는 수소 원자이다.)

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 일반식(Ⅲ)에 있어서의 R^3 과 상기 일반식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)에 있어서의 R^1 이 동일한 기인 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조방법.

청구항 10

알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 1~350ppm 함유하는, 화학 처리된 실리카겔(A)과 은 함유 무기물질(B)의 존재하, 하기 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 케톤 및 수소로부터 단일 반응 공정에서, 하기 일반식(Ⅱ)로 표시되는 올레핀을 제조하는 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.



(Ⅱ)

(Ⅲ)

(일반식(Ⅱ)에 있어서, R^1은 탄소수 1~5의 알킬기이고, R^2는 수소 원자이며,

일반식(Ⅲ)에 있어서, R^3은 탄소수 1~5의 알킬기이고, R^4는 수소 원자이며,

상기 일반식(Ⅲ)에 있어서의 R^3 과 상기 일반식(Ⅱ)에 있어서의 R^1 이 동일한 기이다.)

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 은 함유 무기물질(B)이, 적어도 1종의 주기율표 제13족(IIIA족)의 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 케톤이 아세톤이며, 상기 일반식(Ⅱ)로 표시되는 올레핀이 프로필렌인 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.

청구항 13

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 실리카겔(A)과 은 함유 무기물질(B)이, 혼합된 상태로 반응을 실시하는 올레핀의 제조 방법.

청구항 14

제1항 또는 제10항에 있어서, 반응 온도가, 50~500℃인 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 케톤이 아세톤이고, 상기 일반식(Ⅱ)로 표시되는 올레핀이 프로필렌인 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 올레핀의 제조 방법, 상세하게는 실리카겔을 탈수 촉매로서 이용하는 올레핀의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 벤젠과 프로필렌을 반응시켜 쿠멘을 제조하는 방법, 쿠멘을 산화해서 쿠멘히드로퍼옥사이드를 제조하는 방법, 쿠멘히드로퍼옥사이드를 산분해시켜서 페놀과 아세톤을 제조하는 방법은, 이미 각각 공지이다. 이것의 반응을 조합한 방법은 일반적으로 쿠멘법이라고 불리는 페놀 제조 방법이며, 현재 페놀 제조법의 주류이다.

[0003] 이 쿠멘법에서는 아세톤이 병산(併産)된다고 하는 특징이 있어, 아세톤이 동시에 필요한 경우는 장점이 되지만, 병산 아세톤 량이 그 수요량을 초과하는 경우에는 원료인 프로필렌과의 가격차가 불리한 방향으로 작용하여, 경제성을 악화시키는 경우가 있다. 그래서, 여러가지 방법을 이용하여 병산하는 아세톤을 프로필렌으로 전환하여 쿠멘법의 원료로서 재이용하는 방법이 제안되고 있다.

[0004] 아세톤은, 수첨 함으로써 용이하게 이소프로필알코올로 변환할 수 있고, 이 이소프로필알코올을 더욱 분자내 탈수를 일으키게 함으로써 프로필렌으로 한 후에, 더욱 벤젠과 반응시켜 쿠멘을 얻는 프로세스, 즉 아세톤을 2단계의 반응에 의해, 프로필렌으로 변환함으로써, 쿠멘법의 원료로서 재이용하는 프로세스가 제안되고 있다(특허문헌 1).

[0005] 또한, 아세톤과 수소로부터 1단계, 즉 단일 반응 공정에서 프로필렌을 제조하기 위한 방법도 제안되고 있다(특허 문헌 2, 3). 이러한 1단계 반응에 의해서 아세톤 재이용을 공업 레벨로 실시하기 위해서는, 아세톤으로부터 고활성이고 또한 고선택적으로 프로필렌을 제조할 수 있는 실용적 프로세스인 것은 물론이고, 이용하는 촉매에 관해서도 입수가 용이하고, 또는 경제적으로 용이하게 조제(調製)가능한 것이 필요하다. 예를 들면, 특허 문헌 3에 기재되고, 이소프로필알코올의 탈수 반응에 효과적이라고 되고 있는 헤테로폴리산염으로서의 인 텅스텐산염은, 조제에 다단계의 공정을 필요로 한다고 하는 문제점이 있다. 또한, 아세톤으로부터 프로필렌으로의 전환뿐만 아니라, 일반적인 케톤으로부터 고선택적으로 대응하는 올레핀을 제조하는 실용적인 방법을 확립할 수가 있으면 페놀 산업 이외의 다른 분야에 있어도 유용하다.

[0006] 예를 들면, Cu(25%)-ZnO(35%)-Al_2O_3(40%)촉매의 존재하, 400℃에서 아세톤의 수소화 반응을 실시하고, 1단계에서 프로필렌을 얻는 방법이 알려져 있다. 그러나, 이 방법에서는, 반응 온도가 400℃로 고온인 데도 불구하고 아세톤 전화율이 89%로 낮다. 또한 그 방법으로는 생성된 프로필렌이 수첨(水添)되어 프로판이 부생하기 때문에, 프로필렌 선택율도 89%로 불충분하다(특허 문헌 4). 본 발명자들의 지견에 의하면, 수첨촉매와 범용의 탈수촉매를 혼합한 촉매의 존재하에서, 아세톤과 수소로부터 프로필렌을 얻으려고 하면, 그 탈수촉매에 의해 아세톤이 알돌 축합을 일으켜, 생성된 알돌 반응물이 더욱 탈수 반응이나 분해 반응 및 수첨 반응을 받는 경우가 있는 것을 확인하고 있다. 즉, 원료의 아세톤 유래의 부생물이 생성하기 쉬워진다. 또한, 범용의 탈수 촉매를 이용하면, 생성 프로필렌의 올리고머화 반응 등이 병발 하는 경우도 있다. 따라서, 아세톤과 수소로부터 프로필렌을 얻으려고 하는 경우는, 특히 탈수 촉매의 설계·선정이 기술상의 열쇠가 된다고 생각하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) [특허 문헌 1] 일본국 특허 공개 공보 평 2-174737호

(특허문헌 0002) [특허 문헌 2] 국제 공개 팜플렛 제 2010/064500호

(특허문헌 0003) [특허 문헌 3] 국제 공개 팜플렛 제 2010/106966호

(특허문헌 0004) [특허 문헌 4] 동독 특허 공보 DD84378호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] **발명의 개요**

[0009] **발명이 해결하고자 하는 과제**

[0010] 본 발명은 케톤의 공존하라 하더라도, 케톤의 알돌 축합 등의 부반응을 일으키지 않고 알코올의 탈수 반응이 고효율로 진행되는 탈수 촉매를 제공하는 것을 제1의 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은, 단일 반응 공정에서 케톤과 수소를 직접 반응시킴으로써 고활성이고 또한 고선택율로 대응하는 올레핀을 제조할 수 있는 신규 방법을 제공하는 것을 제2의 목적으로 한다. 특히, 아세톤과 수소를 직접 반응시키고, 고활성이고 또한 고선택율로 프로필렌을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] **과제를 해결하기 위한 수단**

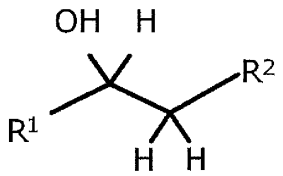
[0013] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 열심히 검토한 결과, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~350ppm 함유하는, 화학 처리된 실리카겔(A)을 탈수 촉매로서 이용함으로써, 하기 일반식(Ⅰ)로 표시되는 알코올로부터 하기 일반식(Ⅱ)로 표시되는 올레핀을 고활성이고 또한 고선택적으로 제조할 수 있는 것을 발견하였다(이 발명을, 이하의 설명에서는 「제1의 발명」이라고 부르는 경우가 있다).

[0014] 또한 본 발명에 있어서 ppm은 일관해서 중량ppm(wtppm)의 의미로 사용된다.

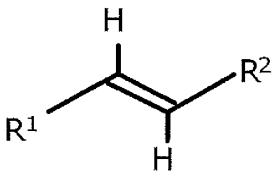
[0015] 더우기, 해당 탈수 반응은, 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 케톤이 공존하고 있어도 케톤에 기인하는 부반응을 병발(併發)하는 경우 없이, 고효율이고 또한 고선택적으로 진행하는 것도 발견하였다.

화학식 1

[0016]



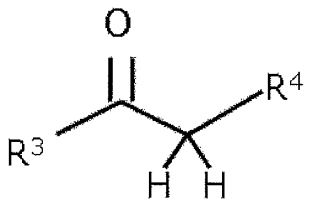
(Ⅰ)



(Ⅱ)

[0017] (일반식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)에 있어서, R^1은 탄소수 1~5의 알킬기 및 탄소수 6~12의 아릴기로부터 선택되는 기이며, R^2는 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기 및 탄소수 6~12의 아릴기로부터 선택되는 원자 또는 기이다.)

화학식 2



(III)

[0018]

[0019] (일반식(Ⅲ)에 있어서, R^3은 탄소수 1~5의 알킬기 및 탄소수 6~12의 아릴기로부터 선택되는 기이며, R^4는 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기 및 탄소수 6~12의 아릴기로부터 선택되는 원자 또는 기이다.)

[0020] 이 결과, 상기 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 케톤과 수소를 출발 원료로 하고, 수첨 촉매로서 이미 본 출원인에 의해서 공개(상기 특허 문헌 3)되고 있는 은 함유 무기물질(B)과, 탈수 촉매로서의 상기 실리카겔(A)의 공존하에서, 수첨 반응과 탈수 반응을, 단일 반응 공정에서 실시함으로써, 일반식(Ⅱ)로 표시되는 올레핀을 고활성이고 또한 고선택적으로 1단계에서 제조할 수 있는 것을 발견하였다. (이 발명을, 이하의 설명에서는 「제2의 발명」이라고 부르는 경우가 있다). 또한, 제2의 발명에서는 상기 일반식(Ⅲ)에 있어서의 R^3 과 상기 일반식(Ⅱ)에 있어서의 R^1 이 동일한 기이며, 또한 상기 일반식(Ⅲ)에 있어서의 R^4 와 상기 일반식(Ⅱ)에 있어서의 R^2가 동일한 원자 또는 기이다.

[0021] 본 발명에 있어서는, 상기 실리카겔(A)이, 오르토규산알킬로부터 조제된 실리카겔(X)과 수용성 알루미늄 화합물을 접촉하고, 뒤이어 소성하여 얻어지며, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~20ppm 함유하는 실리카겔(A1)인 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명에 있어서는, 실리카겔(A)가, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)을 화학 처리함으로써 얻어지고, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 또한 알칼리 금속과 알칼리토류 금속을 합계하여 1~350ppm 함유하는 실리카겔(A2)인 것도 바람직하다. 실리카겔(A2)로서는, 구체적으로는 다음의 실리카겔(A2-1)~(A2-4)의 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0023] (1) 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)을, pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로 접촉 처리하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔(A2-1).

[0024] (2)규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)과 수용성 알루미늄 화합물을 접촉하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔(A2-2).

[0025] (3) 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)을, pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로 접촉 처리하고, 뒤이어 수용성 알루미늄 화합물과 접촉하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔(A2-3).

[0026] (4) 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)과 수용성 알루미늄 화합물을 접촉하고, 뒤이어 pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로 접촉 처리하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔(A2-4).

[0027] 제2의 발명에 있어서는, 케톤중 특히 아세톤, 및 수소를 출발 물질로서 이용하여, 단일 반응 공정에서 고수율로 프로필렌을 제조할 수 있는 것도 발견하였다.

[0028] 제2의 발명에 있어서는, 상기 은 함유 무기물질(B)이, 적어도 1종의 주기율표 제13족(IIIA족)의 원소를 포함하는 것이 바람직하다.

[0029] 또한, 제2의 발명에 있어서는, 상기 실리카겔(A)과 은 함유 무기물질(B)이 혼합된 상태로 반응을 실시하는 것이 바람직하다.

[0030] 제1의 발명 및 제2의 발명에 있어서는, 반응 온도는 50~500℃인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 방법에 의하면, 케톤의 공존하라 하더라도, 케톤의 알돌 축합 등의 부반응을 일으키는 경우 없이 알코올의 탈수 반응을 선택적으로 발생시킴으로써 올레핀을 고효율로 제조할 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 방법에 의하면, 케톤과 수소를 출발 물질로 하는 단일 반응 공정에서의 올레핀 제조 방법이 제공된다. 특히, 아세톤과 수소를 직접 반응시켜서 고선택율로 프로필렌을 얻기 때문에 유용하고, 쿠멘법에 있어서의 아세톤의 순환 재이용 프로세스에 효과적으로 적용할 수 있다. 단일 반응 공정으로 이루어지는 방법이기 때문에, 복수의 반응 공정으로 이루어지는 방법에 의한 경우에 필요한, 중간 생성물의 분리, 정제 등의 조작이 불필요하고, 또한 순도가 높은 프로필렌을 얻을 수 있다고 하는 특징을 가진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] **발명을 실시하기 위한 형태**

[0034] 본 발명의 올레핀의 제조 방법은, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm, 바람직하게는 10~800ppm, 보다 바람직하게는 20~800ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~350ppm, 바람직하게는 1~300ppm, 보다 바람직하게는 2~280ppm 함유하는, 화학 처리된 실리카겔(A)을 탈수 촉매로서 이용하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 또한 본 발명에 있어서의 「탈수」란, 동일 분자에 있어서의 서로 인접하는 탄소 원자상의 수소 원자와 수산기가 수분자로서 제거되는 반응으로서 정의되고, 이 용어를 접두 또는 접미에 가진 모든 용어에 관해서도 동일한 의미를 가지는 것으로서 정의된다. 또한 본 발명에서는 「탈수」를 「분자내 탈수」라고 호칭하는 경우도 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 있어서,「화학 처리」란, 원료 실리카겔과, 산성 수용액 및/또는 수용성 알루미늄 화합물을 접촉시키는 것으로서 정의된다. 또한, 상기 수용성 알루미늄 화합물은, 통상은 알루미늄 화합물 함유 수용액으로서 사용된다. 또한, 상기 접촉은 통상 고액접촉에 의해 실시된다. 구체적으로는 본 발명에 관련되는 실리카겔(A)은, 원료 실리카겔(후술하는 바와 같이, 바람직하게는 실리카겔(X) 또는 실리카겔(Y))을, 상기 수용액과 고액접촉 처리함으로써 조제된다.

[0037] 또한, 화학 처리의 대상이 되는 상기의 원료 실리카겔이란, 실험 화학 강좌 9, 무기 화합물의 합성과 정제(쇼와 33년 12월 20일 발행, 마루젠 주식회사) 513페이지에 기재된 6개의 방법으로 제조된 모든 실리카겔을 나타내고, 바람직하게는 후술하는 실리카겔(X), 실리카겔(Y)을 들 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명에서는, 알루미늄 화합물의 함유량을 알루미늄 원소로 환산하여 나타내고 있다. 구체적으로는, 알루미늄 화합물의 함유량은, 실리카겔(A) 중의 알루미늄 화합물의 양이 아니고, 알루미늄 화합물 중에 함유 되는 알루미늄 원소의 함유량으로 나타낸다.

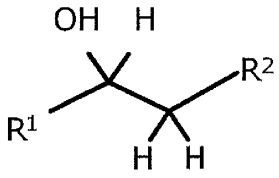
[0039] 상기 실리카겔(A)의 바람직한 형태는, 오르토규산알킬로부터 조제된 실리카겔(X)과 수용성 알루미늄 화합물을 접촉하고, 뒤이어 소성하여 얻어지고, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~20ppm 함유하는 실리카겔(A1)이거나, 또는, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)을 화학 처리함으로써 얻어지고, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 또한 알칼리 금속과 알칼리토류 금속을 합계하여 1~350ppm 함유하는 실리카겔(A2)이다.

[0040] 제1의 발명은, 해당 실리카겔(A)을 필수의 촉매로서 이용하는, 알코올의 분자내 탈수 반응에 의한 대응 올레핀의 제조 방법에 관한 발명이며, 제2의 발명은 상기 실리카겔(A)와, 공지의 은 함유 무기물질(B)을 병용하여, 케톤과 수소로부터 단일 반응 공정으로 단번에 대응 올레핀을 제조하는 방법에 관한 발명이다. 이하, 제1의 발명, 뒤이어 제2의 발명에 관하여 상세하게 기술한다.

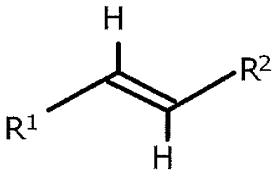
[0041] 〔제1의 발명〕

[0042] 제1의 발명은, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm, 바람직하게는 10~800ppm, 보다 바람직하게는 20~800ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~350ppm,바람직하게는 1~300ppm, 보다 바람직하게는 2~280ppm 함유하는, 화학 처리된 실리카겔(A)을 탈수 촉매로서 이용함으로써, 하기 일반식(Ⅰ)로 표시되는 알코올로부터 하기 일반식(Ⅱ)로 표시되는 올레핀을 고활성이고 또한 고선택적으로 제조하는 방법이다.

화학식 3



(I)



(II)

[0043]

[0044] 상기 일반식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)에 있어서, R^1은 탄소수 1~5의 알킬기 및 탄소수 6~12의 아릴기로부터 선택되는 기이며, R^2는 수소원자, 탄소수 1~5의 알킬기 및 탄소수 6~12의 아릴기로부터 선택되는 원자 또는 기이다.

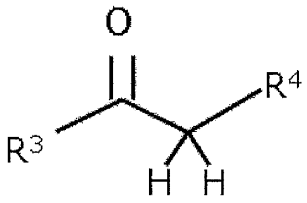
[0045] R^1 및 R^2에 있어서의 탄소수 1~5의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-아밀기를 예시할 수 있다. R^1 및 R^2에 있어서의 탄소수 6~12의 아릴기로서는, 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, 크실릴기, 나프틸기를 예시할 수 있다.

[0046] 반응 성적이나 생성물의 분리의 용이성에서, R^1의 바람직한 형태는, 탄소수 1~5의 알킬기이며, R^2의 바람직한 형태는, 수소 원자, 및 탄소수 1~5의 알킬기로부터 선택되는 원자 또는 기이다.

[0047] 후술하는 바와 같이, 쿠멘법에서 병산되는 아세톤의 수첨 반응에 의해서 얻어지는 이소프로필알코올의 분자내 탈수에 의해서 쿠멘법 원료인 프로필렌을 재생산할 수 있는 프로세스에 즉시 적용할 수 있다고 하는 시점에서는, 상기 R^1 이 메틸기이며 R^2가 수소 원자인 경우가 제1의 발명의 것보다 바람직한 형태이다.

[0048] 제1의 발명에서는, 일반식(Ⅰ)로 표시되는 알코올에 대해서 0.01~10배 중량의, 하기 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 케톤이 공존한 계여도, 케톤의 알돌 축합 등의 부반응의 병발량(倂發量)을 최소한으로 억제하여, 일반식(Ⅰ)로 표시되는 알코올의 탈수 반응을 효율 좋게 진행하는 것이 가능하다.

화학식 4



(III)

[0049]

[0050] 일반식(Ⅲ)에 있어서, R^3는 탄소수 1~5의 알킬기 및 탄소수 6~12의 아릴기로부터 선택되는 기이며, R^4는 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기 및 탄소수 6~12의 아릴기로부터 선택되는 원자 또는 기이다.

[0051] R^3 및 R^4에 있어서의 탄소수 1~5의 알킬기로서는, R^1 및 R^2에 있어서의 탄소수 1~5의 알킬기와 같은 기를 예시할 수 있다. R^3 및 R^4에 있어서의 탄소수 6~12의 아릴기로서는, R^1 및 R^2에 있어서의 탄소수 6~12의 아릴기와 같은 기를 예시할 수 있다.

[0052] 또한, 쿠멘법에 있어서, 병산되는 아세톤으로부터 이소프로필알코올에 대한 수첨 반응이 완결되지 않은 상태,

즉 아세톤이 공존한 상태의 이소프로필알코올의 탈수 반응도 아세톤의 알돌 축합 등 부반응을 병발(併發)하는 경우 없이 효율적으로 진행되는 점이나, 아세톤과 수소로부터 단일 반응 공정으로 프로필렌을 제조할 수 있다고 하는 점에서도, 일반식(Ⅲ)에 있어서의, R^3 및 R^4는 각각, 일반식(Ⅰ)의 R^1 및 R^2와 동일한 것이 바람직하다. 구체적으로는 R^3 과 R^1 이 모두 메틸기이며, R^4와 R^2가 모두 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0053] 본 발명에서 사용하는 탈수 촉매에 요망되는 성능은, 상기와 같이 아세톤 과같은 케톤의 알돌 축합이나 목적 생성물인 프로필렌과 같은 올레핀의 올리고머화 반응 등에는 관여하지 않고, 이소프로필알코올과 같은 2급 알코올의 탈수 반응만을 선택적으로 일으키는 것이다.

[0054] 이러한 요구를 충족하는 탈수 촉매로서 이용되는, 본원 발명과 관련되는 실리카겔(A)의 바람직한 형태는, 오르토규산알킬로부터 조제된 실리카겔(X)과 수용성 알루미늄 화합물을 접촉하고, 뒤이어 소성하여 얻어지고, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~20ppm 함유하는 실리카겔(A1)이거나, 또는, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)을 화학 처리함으로써 얻어지고, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 또한 알칼리 금속과 알칼리토류 금속을 합계하여 1~350ppm 함유하는 실리카겔(A2)이다. 이하, 실리카겔(A1) 및 실리카겔(A2)에 관하여 상세하게 설명한다.

[0055] 〔실리카겔(A1)〕

[0056] 실리카겔(A1)중의 알루미늄 화합물의 함유량은, 알루미늄 원소로서 10~1000ppm, 바람직하게는 10~800ppm, 보다 바람직하게는 20~500ppm이면 탈수 반응 효율의 시점에서 바람직하다.

[0057] 본 발명과 관련되는 실리카겔(A1)은 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~20ppm, 바람직하게는 2~15ppm, 보다 바람직하게는 2ppm를 초과하여 10ppm 미만 함유한다고 하는 특징을 가진다. 이 범위에 있으면, 케톤의 부반응을 유발하는 경우 없이 알코올의 탈수 반응을 효과적으로 진행할 수 있다.

[0058] 실리카겔(A1)을 조제하는 방법으로서는, 오르토규산알킬의 가수분해, 숙성, 건조·소성하는 공정을 차례차례 실시함으로써 얻어지는 실리카겔(X)에, 수용성 알루미늄 화합물을 접촉, 뒤이어 건조·소성함으로써 얻어진다.

[0059] 오르토규산알킬로부터 실리카겔(X)을 조제하는 방법의 기본은 공지이다. 본 발명의 실시예에 있어서는, 오르토규산알킬로서 오르토 규산 에틸(이하의 설명에서는, TEOS로 약칭하는 경우가 있다)를 이용하여, 알코올과 물을, 산의 존재하에서 교반 혼합하여 실리카 졸을 얻고, 그 실리카 졸을 소정 시간 정치·숙성시킴으로써 겔을 생성시키고, 뒤이어 건조·소성함으로써 실리카겔(X)을 조제하고 있다. 또한 그 조제 과정에 있어서는, 건조 전에, TEOS의 0.1~5배 중량의 물을 첨가하여 팽윤 시키는 스텝을 넣는 것이, 입경이 갖추어진 실리카겔(X)을 얻기 위해서 중요하다.

[0060] 상기의 방법으로 얻어진 실리카겔(X)과 수용성 알루미늄 화합물의 수용액을 접촉시키고, 뒤이어 물의 증류 제거, 건조, 소성을 실시하는 방법에 의해서, 용이하게 본 발명과 관련되는 실리카겔(A1)이 조제된다. 수용성 알루미늄 화합물로서는, 질산알루미늄, 황산알루미늄, 수산화 알루미늄 등을 들 수 있으나, 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예에 있어서는, 수용성 알루미늄 화합물로서 질산 알루미늄을 이용하고, 0.1중량% 또는 1.0중량%의 저농도 수용액의 형태로, 물의 공존하에서 상기 실리카겔(X)과 접촉 혼합하고, 뒤이어 감압하의 물 제거, 120℃하의 건조, 500℃의 소성에 의해서, 알칼리 금속과 알칼리토류 금속을 특정량 포함하고, 알루미늄 화합물을 특정 농도 포함하는 실리카겔(A1)을 조제하고 있다. 상기와 같이, 고온에서의 처리 공정은 표면 상태를 변화시켜 부반응의 억제로 연결되는 경우가 많으므로 바람직하다.

[0061] 〔실리카겔(A2)〕

[0062] 실리카겔(A2)은, 규산 알칼리염을 원료로 하여 조제된 습식법 실리카겔(Y)을 화학 처리함으로써 얻어지고, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 또한 알칼리 금속과 알칼리토류 금속을 합계하여 1~350ppm 함유하는 실리카겔이다.

[0063] 실리카겔(A2) 중의 알루미늄 화합물의 함유량은, 알루미늄 원소로서, 통상 10~1000ppm, 바람직하게는 10~500ppm, 보다 바람직하게는 10~400ppm이면 탈수 반응 효율의 시점에서 바람직하다. 또한, 실리카겔(A2) 중의 알칼리 금속과 알칼리토류 금속은 합계하여 1~350ppm, 바람직하게는 2~300ppm, 보다 바람직하게는 2~280ppm이다. 이 범위에 있으면 본 발명과 관련되는 탈수 반응에 있어서, 높은 알코올 전화율과 높은 올레핀 선택율을 나타냄과 동시에, 반응계에 케톤이 공존하였다고 해도 케톤의 부반응이 억제되므로 바람직하다. 또한

실리카겔(A2) 중에는, 원료인 규산 알칼리염에서 유래하는 금속, 예를 들면 철, 티탄 및 지르코늄이 약 20ppm~200ppm의 범위로 함유하는 경우도 있지만, 본 발명에 있어서는 이것의 금속량의 다과(多寡)는, 본 발명이 대상으로 하는 반응 성적에 실질적인 영향을 주는 것은 아닌 것을 이미 확인하고 있다.

[0064] 실리카겔(A2)이, 규산 알칼리염을 원료로 하는 습식법 실리카겔의 화학 처리에 의해서 얻어지는 한은, 해당 실리카겔(A2)의 조제 방법이 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는, 실리카겔(A2)은 다음에 나타내는 실리카겔(A2-1)~(A2-4)의 어느 하나이다.

[0065] 실리카겔(A2-1);

[0066] 실리카겔(A2-1)은, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)을, pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로 접촉 처리하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔이다.

[0067] 습식법 실리카겔(Y)로서는, 규산 소다 등의 규산 알칼리염을 광산(鑛酸)으로 가수분해하여, 얻어지는 실리카히드로졸을 겔화하여 건조하는 공지의 방법에 의해 조제해도 되고, 시판품을 그대로 이용해도 된다. 이러한 그 습식법 실리카겔(Y)에 pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로 접촉 처리하고, 필요에 따라서 수세하고, 뒤이어 소성 처리해서 얻어지는 실리카겔이다. 또한, 시판의 습식법 실리카겔(Y)로서는, 후지실리시아화학사 제의 캐리아크트(CARiACT), AGC 에스아이텍(주) 제의 선스페어(SUNSPHERE), 토소·실리카(주) 제의 Nipgel, DSL 재팬(주) 제의 Carplex 등을 예시할 수 있다. pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로서는, 염산, 질산, 황산 등의 광산의 수용액, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 낙산, 길초산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 프말산, 말레산, 시트르산 등의 유기산의 수용액을 예시할 수 있지만, 그 중에서도 아세트산 수용액이 경제성의 점에서 바람직하다. 습식법 실리카겔(Y)과 산성 수용액의 접촉 처리 온도는 통상, 실온~150℃, 바람직하게는 50~100℃의 범위에서, 10분~5시간 접촉 처리한다. 접촉 처리 종료 후, 산성 수용액을 여과에 의해 분리한 후, 필요에 따라 물로 세정하고, 뒤이어 건조·소성함으로써 얻을 수 있다. 건조 온도는 70~150℃, 바람직하게는 80~130℃이다. 또한, 소성온도는 200~800℃, 바람직하게는 200~700℃이다. 산성 수용액과의 접촉 처리로부터 소성에 이르는 일련의 공정을 복수회 실시하는 것도 본 발명에서는 임의이다.

[0068] 실리카겔(A2-2);

[0069] 실리카겔(A2-2)은, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)과 수용성 알루미늄 화합물을 접촉하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔이며, 통상은 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)과 수용성 알루미늄 화합물의 수용액과 접촉시키고, 뒤이어 물의 증류 제거, 건조, 소성을 실시하는 방법에 의해서, 용이하게 조제된다. 본 발명의 실시예에 있어서는, 수용성 알루미늄 화합물로서 질산알루미늄을 이용하여, 0.05~2.0 중량% 정도의 저농도 수용액의 형태로, 물의 공존하에서 상기 실리카겔(Y)과 접촉 혼합하고, 뒤이어 감압하의 물 제거, 120℃하의 건조, 500℃의 소성에 의해서, 알칼리 금속과 알칼리토류 금속을 실질적으로 포함하지 않고, 알루미늄 화합물을 특정 농도 포함하는 실리카겔(A2-2)을 조제하고 있다. 상기와 같이, 500℃의 고온에서의 소성처리 공정을 실시하면, 표면 상태를 변화시켜 부반응의 억제로 연결되는 경우가 많기 때문에 바람직하다.

[0070] 실리카겔(A2-3);

[0071] 실리카겔(A2-3)은, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)을, pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로 접촉 처리하고, 뒤이어 수용성 알루미늄 화합물과 접촉하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔이다. 산성 수용액과의 접촉 처리 후, 수용성 알루미늄 화합물과의 접촉 전에 소성처리 공정을 임의로 실시해도 된다. pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액과의 접촉방법 및 소성방법은, 상기 실리카겔(A2-1)의 조제 방법에 준한다. 또한, 수용성 알루미늄 화합물과의 접촉방법은, 상기 실리카겔(A2-2)의 조제 방법에 준한다.

[0072] 실리카겔(A2-4);

[0073] 실리카겔(A2-4)은, 규산 알칼리염으로부터 조제된 습식법 실리카겔(Y)과 수용성 알루미늄 화합물을 접촉하고, 뒤이어 pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로 접촉 처리하고, 뒤이어 소성하여 얻어지는 실리카겔이다. 수용성 알루미늄 화합물과의 접촉 처리 후, 산성 수용액과의 접촉 전에 소성처리 공정을 임의로 실시해도 된다. pH가 0.5 이상 7 미만의 산성 수용액으로 접촉 처리하는 방법 및 소성방법은 상기 실리카겔(A2-1)의 조제 방법에 준한다. 또한, 수용성 알루미늄 화합물과의 접촉방법은, 상기 실리카겔(A2-2)의 조제 방법에 준한다.

[0074] 상기 탈수 촉매로서의 실리카겔(A1)과 실리카겔(A2)의 형상은 특별히 제한은 없고, 구상·원주상·압출상·파쇄상 어느 것이라도 되고, 또 그 입자의 크기도, 0.01mm~100mm의 범위의 것으로 반응기의 크기에 따라 선정하면

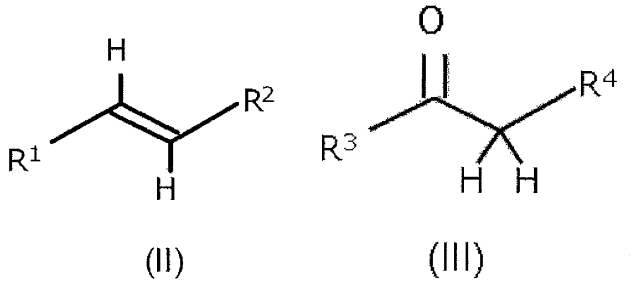
된다.

[0075] 제1의 발명에 있어서의 반응온도에 관해서도 특별히 한정되는 것은 없지만, 바람직하게는 50~500℃, 더욱 바람직하게는 60~400℃의 범위이다. 또한, 통상 바람직한 실시 압력 범위는, 0.1~500기압이며, 더욱 바람직하게는 0.5~100기압이다.

[0076] 〔제2의 발명〕

[0077] 제2의 발명은, 상기 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~350ppm 함유하는, 화학 처리된 실리카겔(A)과 은 함유 무기물질(B)의 존재하, 하기 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 케톤 및 수소로부터 단일 반응 공정으로, 하기 일반식(Ⅱ)로 표시되는 올레핀을 제조하는 것을 특징으로 하는 올레핀의 제조 방법이다.

화학식 5



(II) (III)

[0078]

[0079] 상기 일반식(Ⅱ)에 있어서의, R^1, R^2는, 상술한 제1의 발명에서 기재한 일반식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)에 있어서의, R^1, R^2와 동의(同義)이며, 일반식(Ⅲ)에 있어서의 R^3,R^4는, 상술한 제1의 발명에서 기재한 일반식(Ⅲ)에 있어서의 R^3, R^4와 동의이다.

[0080] 단, 제2의 발명에서는, 상기 일반식(Ⅲ)에 있어서의 R^3 과 상기 일반식(Ⅱ)에 있어서의 R^1이 동일한 기이며, 또한 상기 일반식(Ⅲ)에 있어서의 R^4와 상기 일반식(Ⅱ)에 있어서의 R^2가 동일한 원자 또는 기이다.

[0081] 제2의 발명에 있어서는, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~350ppm 함유하는 실리카겔(A)과, 은 함유 무기물질(B)과의 2성분이 촉매로서 사용된다. 그 사용 형태에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 실리카겔(A)과, 은 함유 무기물질(B)을 센티미터 사이즈의 촉매 입자 레벨로 물리 혼합된 것이라도 되고, 양자를 미세화하여 혼합한 후 재차 센티미터 사이즈의 촉매 입자로 성형된 것이라도 되고, 나아가서 상기 실리카겔(A)을 담체로 하여 그 위에 은이 담지된 것이라도 되고, 반대로 상기 은 함유 무기물질(B)을 담체로 하여 그 위에 알루미늄 화합물이 담지 된 것이라도 된다.

[0082] 본 발명의 올레핀의 제조 방법(제2의 발명)에서는, 은 함유 무기물질(B)이 수첨 촉매로서 작용함으로써, 케톤이 수소화 되어 알코올이 생성된 후, 탈수 촉매인 실리카겔(A)의 작용에 의해, 그 알코올이 탈수 반응을 받아 올레핀이 생성된다고 생각할 수 있다. 예를 들면, 올레핀이 프로필렌인 경우는, 은 함유 무기물질(B)의 촉매 작용에 의해, 아세톤이 수소화 되어 이소프로필알코올이 생성된 후, 실리카겔(A)의 탈수 촉매의 작용에 의해, 그 이소프로필알코올이 탈수 반응을 받아 프로필렌 및 물이 생성한다고 생각할 수 있다.

[0083] 즉, 본 발명의 올레핀의 제조 방법(제2의 발명)에서는, 수소화 및 탈수 반응이 단계적으로 일어나고 있다고 생각할 수 있다. 따라서, 구별 가능한 촉매 층을 형성하여, 반응의 각 단계에 따른 적당한 촉매 종을 차례로 충전할 수도 있고, 은 함유 무기물질(B)과 실리카겔(A)과의 혼합비에 경사를 주어도 된다.

[0084] 본 발명에서 사용하는 케톤은, 원하는 올레핀에 따라 선택하면 되고, 예를 들면, 올레핀으로서 프로필렌을 얻기 위해서는, 케톤으로서 아세톤이 이용되고, 올레핀으로서 1-부텐을 얻기 위해서는, 케톤으로서 메틸에틸케톤이 이용된다.

[0085] 제2의 발명인 올레핀의 제조 방법은, 케톤으로서 아세톤을 이용하고, 올레핀으로서 프로필렌을 얻는 프로세스에

매우 적합하게 이용된다.

[0086] 원료 케톤으로서는 특별히 한정되지 않으며, 쿠멘법 페놀 제조시의 부산물로서 얻을 수 있는 아세톤, 2-부탄올의 탈 수소에 의해 얻어지는 메틸에틸케톤 등을 이용할 수 있다. 그 외에, 올레핀의 오조놀리시스나 알킨의 수화 반응이나 프리델크라프트알카노일화에 의해서 얻을 수 있는 각종 케톤을 이용하는 것도 가능하다.

[0087] 제2의 발명에 있어서 케톤과 반응시키는 수소는, 분자상의 수소 가스 라도 되고, 또한 특정 반응 조건으로 수소를 발생하는 시클로 헥산 등의 탄화수소라도 된다. 수소는, 화학 양론적으로는 케톤과 등몰 이상 있으면 되고, 분리 회수의 점에서는, 적합한 범위는 케톤 1몰에 대해서, 1~30몰, 바람직하게는, 1~15몰이다. 케톤의 전화율을 100% 미만으로 억제하고 싶은 경우는, 사용하는 수소의 양을 1배 몰로부터 저감시킴으로써 대응할 수 있다. 또한, 본 발명의 반응에 있어서 공급하는 수소는, 케톤이 가지는 카르보닐 산소 원자와 반응하여, 최종적으로는 물이 되어 반응기 출구로부터 꺼내는 것이 가능하다. 또한, 케톤의 당량 이상의 수소는 바람직하지 않은 부반응이 진행하지 않는 한, 본질적으로 소비되는 경우는 없다.

[0088] 반응계에 수소 가스를 첨가하는 경우에는, 통상 연속적으로 공급하지만, 이 방법으로 특별히 한정되는 것은 아니고, 반응 개시시에 수소 가스를 첨가한 후 반응중 공급을 정지하고, 어느 일정시간 후에 재차 공급하는 간헐적인 공급이라도 되고, 액상반응의 경우 용매에 수소 가스를 용해시켜 공급해도 상관없다. 또한, 리사이클 프로세스의 경우는 경비유분(輕沸留分)과 함께 탑정(塔頂)으로부터 회수되는 수소 가스를 반응계에 순환 공급해도 된다. 첨가하는 수소의 압력은, 일반적으로는 반응기의 압력과 동등하지만, 수소의 공급 방법에 따라 적절히 변경해도 된다.

[0089] 반응 원료인 케톤과 수소 가스와의 접촉은, 기액향류, 기액병류 어느 것이라도 되고, 또 액, 가스의 방향으로서, 액 하강(液下降)-가스 상승, 액상승-가스 하강, 액 가스 상승, 액 가스 하강의 어느 것이라도 좋다.

[0090] 이하, 제2의 발명에서 이용되는 탈수 촉매(dehydration catalyst)와 수첨 촉매(hydrogenation catalyst)에 관하여 설명한다.

[0091] <탈수 촉매>

[0092] 제2의 발명에서 이용하는 탈수 촉매로서는, 상기 한 제1의 발명에서 이용되는, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 10~1000ppm 함유하고, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~350ppm 함유하는, 화학 처리된 실리카겔(A)을 그대로 사용할 수 있다.

[0093] <수첨 촉매>

[0094] 제2의 발명에 이용하는 수첨 촉매로서는, 은 함유 무기물질(B)이 이용된다. 또한, 본 발명에 있어서 은 함유 무기물질(B)이란, 그 물질중에 은 원소를 포함하는 무기물질(B)이며, 수첨 촉매로서 작용하는 것이면 특별히 제한없이 이용할 수 있다.

[0095] 또한 은 함유 무기물질(B)로서는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다.

[0096] 본 발명에 이용하는 수첨 촉매로서의 은 함유 무기물질(B)은, 케톤의 수소화 촉매로서 작용하지만, 올레핀의 수소화 촉매로서의 기능은 거의 없다. 이 때문에, 수첨 촉매로서, 예를 들면 구리 원소를 포함하는 촉매를 이용했을 경우와 비교해서, 올레핀이 수첨되는 것에 의해 부생하는 파라핀을 저감 할 수 있다. 예를 들면, 케톤이 아세톤인 경우에, 은 함유 무기물질을 수첨 촉매로서 이용하면, 부생물인 프로판의 생성이 억제된다.

[0097] 은 함유 무기물질(B)을 수첨 촉매로서 이용하는 경우는, 적어도 1종의 주기율표 제13족(IIIA족)의 원소를 더 포함하는 것이 바람직하다. 제13족(IIIA족) 원소의 대표 예는 인듐이다. 은 함유 무기물질(B)이 인듐을 포함하면, 목적물인 올레핀이 수첨되어 파라핀이 부생하는 반응을 보다 강하게 억제하는 것이 가능하고, 특히 바람직하다.

[0098] 은 함유 무기물질(B)로서는, 예를 들면, Ag_2O(금속 산화물)나, AgCl(금속 염화물), Cu-Ag 등의 클러스터 금속의 형태로 은 화합물을 함유하는 실리카겔을 들 수 있다.

[0099] 은 함유 무기물질(B)은, 통상 은이 담체에 담지된 형태이며, 그 경우의 담체로서는, 예를 들면 실리카, 알루미나, 실리카 알루미나, 티타니아, 마그네시아, 실리카 마그네시아, 지르코니아, 산화 아연, 카본, 산성 백토, 규조토, 제올라이트를 이용할 수 있다. 그 중에서도, 실리카, 알루미나, 실리카 알루미나, 티타니아, 마그네시아, 실리카 마그네시아, 지르코니아, 산화 아연, 카본 중의 적어도 하나를 선택하는 것이 바람직하다. 후술하는 본 발명의 실시예에서 검증되고 있듯이 실리카로서, 본원 발명과 관련되는 탈수 촉매로서의 실리카겔(A)을 이용할

수도 있다.

[0100] 담체에 담지된 은 함유 무기물질(B)의 조제 방법으로서는, 예를 들면, 은의 질산염 등의 수용액에 담체를 함침, 소성하는 방법이나, 은을 유기용매에 가용으로 하기 위해 배위자 라고 불리는 유기 분자를 결합시킨 착체로서 유기용매 중에 첨가하여 용액을 조제하고, 그 용액에 상기의 담체를 함침, 소성하는 방법이나, 또한 착체중 어느 것은 진공하에서 기화하기 때문에 증착 등의 방법으로 담체에 담지하는 것도 가능하다. 또한, 담체를 대응하는 금속염으로부터 얻을 때에, 수첨 촉매가 되는 은의 원소를 공존시켜서, 담체 합성과 은의 담지를 동시에 실시하는 공침법을 채용할 수도 있다. 또한, 시장에서 입수할 수 있는 은 원소 함유 실리카겔 등을 이용해도 된다. 또한 은 함유 무기물질(B)은, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다.

[0101] 은 함유 무기물질(B)이, 또한 적어도 1종의 주기율표 제13족(IIIA족)의 원소를 포함한 경우에는, 그 촉매의 조제 방법으로서는 예를 들면, 은 원소를 포함한 촉매에, 제13족(IIIA)의 원소를 담지하는 방법 등을 들 수 있다.

[0102] 또한 은 함유 무기물질(B)에, $PbSO_4$, $FeCl_2$나 $SnCl_2$ 등의 금속염, $BaSO_4$ 등을 첨가하면 케톤의 수첨 활성이나 선택성이 향상되는 경우가 있으므로, 필요에 따라서 첨가할 수도 있다.

[0103] 상기 은 함유 무기물질(B)의 형상은 특별히 제한은 없고, 구상·원주상·압출상·파쇄상 어느 것이라도 되고, 또 그 입자의 크기도, 0.01㎜~100㎜의 범위의 것으로 반응기의 크기에 따라 선정하면 된다.

[0104] 또한, 상술과 같이 은 함유 무기물질(B)은, 탈수 촉매로서의 실리카겔(A)에 담지되고 있어도 되고, 이러한 담지된 은 함유 무기물질(B)의 조제 방법으로서는 예를 들면, 은의 질산염 등의 수용액을 실리카겔(A)에 함침, 소성하는 방법이나, 은을 유기용매에 가용으로 하기 위해 배위자 라고 불리는 유기 분자를 결합시킨 착체로 하여, 유기 용매 중에 첨가하여, 용액을 조제하고, 그 용액에 실리카겔(A)을 함침, 소성하는 방법이나, 또한 착체 중 어느 것은 진공하에서 기화하기 때문에 증착 등의 방법으로 실리카겔(A)에 담지하는 것도 가능하다. 또한, 실리카겔(A)을 대응하는 금속염으로부터 얻을 때에, 은 원소를 포함하는 촉매가 되는 은의 원소를 공존시켜서, 담체 합성과 은 원소를 포함한 촉매의 담지를 동시에 실시하는 공침 법을 채용할 수도 있다.

[0105] 제2의 발명에 있어서의 반응 온도에 관해서도 본 발명에서는 특별히 한정 되는 경우는 없지만, 바람직하게는 50~500℃, 더욱 바람직하게는 60~400℃의 범위이다.또한, 통상 바람직한 실시 압력 범위는, 0.1~500기압이며, 더욱 바람직하게는 0.5~100기압이다.

[0106] 또한 제2의 발명을 실시 함에 즈음하여, 사용하는 촉매 량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 반응을 고정상(床) 유통 장치를 이용하여 실시하는 경우, 원료(케톤)의 시간당의 공급량(중량)을 촉매의 중량(은 원소를 포함한 촉매와, 탈수 촉매와의 합계 중량)으로 나눈 값, 즉 WHSV로 나타내면, 0.01~200/hr의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02~100/hr의 범위가 매우 적합하다.

[0107] 또한, 상기 탈수 촉매로서의 실리카겔(A)과, 수첨 촉매로서의 은 함유 무기물질(B)과의 사용량 비로서는 특별히 한정은 없지만, 통상은 실리카겔(A) : 은 함유 무기물질(B)(중량비)가 1 : 0.01~1 : 100이며, 바람직하게는 1 : 0.05~1 : 50이다. 너무 탈수 촉매의 중량비가 작으면 탈수 반응이 충분히 행해지지 않고, 올레핀 수율이 저하하기 때문에, 경제적은 아니다. 또 너무 탈수 촉매의 중량비가 크면 케톤의 전화율이 저하되어, 이것도 또한 경제적은 아니다.

[0108] 제2의 발명에 있어서는 상기 탈수 촉매와 상기 수첨 촉매는, 혼합하여 이용된다. 그러나, 반응 형식을 고정상 반응으로 하는 경우는, 촉매의 충전 방법은 반응 성적에 큰 영향을 주는 경우도 있다. 위에서 설명한 바와 같이 제2의 발명에서는, 수소화와 탈수가 단계적으로 일어나고 있다고 생각된다. 따라서, 반응의 각 단계에 따라 적당한 촉매 종을 차례로 충전하는 것은, 촉매를 효율적으로 사용한다고 하는 의미이며, 또 목적으로 하지 않는 부반응을 억제한다고 하는 의미로 바람직한 충전 방법이다.

[0109] 특히 반응속도를 올리기 위해서 수소 압 이나 온도를 증대하는 경우, 낮은 수소 압이나 낮은 온도에서의 반응에서는 볼 수 없었던 바람직하지 않은 부반응이 일어나는 것은 일반적인 화학반응에서 잘 볼 수 있는 거동이며, 이러한 경우에 있어서는 특히 촉매의 충전 방법이 반응 성적에 큰 영향을 줄 가능성이 있으므로, 후술하는 충전 방법(2) 등을 채용하는 것이 바람직하다.

[0110] 촉매 종을 충전하는 방법으로서는, 예를 들면(1) 실리카겔(A) 및 은 함유 무기물질(B)을 혼합하여, 충전하는 방법, (2) 상기 은 함유 무기물질(B)로 이루어지는 층(상류 측)과, 상기 실리카겔(A)로 이루어지는 층(하류 측)을 형성하도록 충전하는 방법, (3) 상기 은 함유 무기물질(B)을 담지 한 실리카겔(A)을 충전하는 방법, (4) 상기 은 함유 무기물질(B)로 이루어지는 층(상류 측)과, 상기 실리카겔(A) 및 상기 은 함유 무기물질(B)로 이루어지

는 층(하류 측)을 형성하도록 충전하는 방법, (5) 상기 은 함유 무기물질(B)로 이루어지는 층(상류 측)과, 상기 은 함유 무기물질(B)을 담지 한 실리카겔(A)로 이루어지는 층(하류 측)을 형성하도록 충전하는 방법, (6) 상기 실리카겔(A) 및 상기 은 함유 무기물질(B)로 이루어지는 층(상류 측)과, 상기 실리카겔(A)로 이루어지는 층(하류 측)을 형성하도록 충전하는 방법, (7) 상기 은 함유 무기물질(B)을 담지 한 실리카겔(A)로 이루어지는 층(상류 측)과, 상기 실리카겔(A)로 이루어지는 층(하류측)을 형성하도록 충전하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 상류 측이란, 반응기의 입구 측, 즉 원료가 반응의 전반(前半)에 통과하는 층을 나타내고, 하류 측이란, 반응기의 출구측, 즉 원료가 반응의 후반에 통과하는 층을 나타낸다. 또한, 케톤과 수소를 기액 향류(氣液向流)로 접촉시킴으로써 반응시키는 경우에는, 상기 반응기의 입구측이란, 케톤을 도입하기 위한 입구를 나타낸다.

[0111] 제1의 발명 및 제2의 발명을 실시함에 있어, 반응계 내에 촉매 및 반응시제(試劑)에 대하여 불활성인 용매 혹은 기체를 첨가하여, 희석한 상태로 실시하는 것도 가능하다.

[0112] 제1의 발명 및 제2의 발명을 실시 함에 즈음하여, 그 방법은 배치식, 세미 배치식, 또는 연속유통 식의 어느 방법에 있어서도 실시하는 것이 가능하다. 액상, 기상, 기-액 혼합상의, 어느 형태에 있어서도 실시하는 것이 가능하다. 촉매의 충전 방식으로서는, 고정상(床), 유동상, 현탁상, 선반 단(段)고정상 등 여러 가지의 방식이 채용되고, 어느 방식으로 실시해도 지장 없다.

[0113] 제2의 발명을 실시할 때에는, 탈수 촉매인 실리카겔(A) 및 수첨 촉매인 은 함유 무기물질(B)을 공지의 방법으로 건조하여 수분 제거해도 된다. 고정상 반응 방식의 경우에는, 상기 실리카겔(A) 및 은 함유 무기물질(B)을 충전한 반응기에 질소, 헬륨 등의 불활성 가스를 유통시키면서, 300℃이상의 온도로, 10분 이상 유지하면 된다. 또한 은 원소를 포함하는 촉매의 활성을 발현시키기 위해서, 수분 제거를 위한 건조 처리 후, 수소 기류하에서의 처리를 실시할 수도 있다.

[0114] 어느 경과시간에 있어서 촉매 활성이 저하하는 경우에, 공지의 방법으로 재생을 실시하여 상기 탈수 촉매 및 상기 은 원소를 포함하는 촉매의 활성을 회복할 수 있다.

[0115] 올레핀의 생산량을 유지하기 위해서, 반응기를 2개 또는 3개 병렬로 늘어놓고, 하나의 반응기가 재생하고 있는 동안에, 남은 1개 또는 2개의 반응기로 반응 을 실시하는 회전목마 방식을 취하여도 무방하다. 또한 반응기가 3개 있는 경우, 다른 반응기 2개를 직렬로 이어, 생산량의 변동을 줄이는 방법을 취해도 된다. 또한 유동상 유통 반응 방식이나 이동상 반응 방식으로 실시하는 경우에는, 반응기로부터 연속적 또는 단속적으로, 일부 또는 모든 촉매를 뽑아내고, 상당한 분을 보충함으로써 일정한 활성을 유지하는 것이 가능하다.

[0116] 제2의 발명을 실시할 때에, 벤젠과 같은 방향족 화합물을 공존시켰을 경우에는, 벤젠의 알킬 화물을 얻는 것이 가능해진다. 구체적으로는, 단일 반응 공정으로, 아세톤 등의 케톤, 벤젠 등의 방향족 화합물, 및 수소를 출발 원료로 하여, 쿠멘 등의 알킬화 방향족 화합물을 효과적으로 얻을 수도 있다.

[0117] **실시예**

[0118] 다음으로 본 발명에 관하여 실시예를 나타내서 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들에 의해서 한정되는 것은 아니다.

[0119] 〔탈수 촉매의 평가방법 1〕

[0120] 탈수 촉매에 의한 이소프로필알코올(이하, IPA 라고 약칭하는 경우가 있다.)의 탈수 활성과 아세톤의 부반응성을 평가하기 위해, 피드 펌프(feed pump), 질소 통기 라인, 전기로(爐), 반응액 회수부, 촉매 충전 부분을 가지는 반응기를 설치한 고정상 반응 장치를 이용하여, 다운 플로우에 의한 상압 유통 반응을 이하의 방법으로 실시하였다.

[0121] 내경 1㎝의 SUS316제 반응기에, 250~500μ로 분급한 탈수 촉매 1 g을 충전하고 반응기 상부로부터 질소를 10ml/min로 환기 하면서 촉매층의 온도를 300℃로 가열했다. 반응 원료인 아세톤과 IPA의 등몰 용액을 2 ml/hr로 통액하여 반응을 실시했다. 통액을 시작하고 나서 5시간 경과 후에 샘플링한 반응 가스와 반응액의 GC(가스크로마토그래피) 분석을 실시함으로써 반응 성적을 산출했다.

[0122] 〔탈수 촉매의 평가방법 2〕

[0123] 탈수 촉매에 의한 IPA의 탈수 활성과 아세톤의 부반응성을 평가하기 위해, 고압용 피드펌프, 고압용 수소 매스 플로우, 고압용 질소 매스 플로우, 전기로, 촉매 충전 부분을 가지는 반응기, 배압(背壓) 밸브를 설치한 고정상 반응 장치를 이용하여, 다운 플로우에 의한 가압액상 유통 반응을 이하의 방법으로 실시하였다.

[0124] 내경 1㎝의 SUS316제 반응기에, 250~500㎛로 분급한 탈수 촉매 1 g을 충전하고, 수소로 3.0MPa까지 가압한 후, 반응기 입구측으로부터 10ml/분의 수소 기류하, 300℃에서 아세톤과 IPA의 등몰 용액을 1.6g/hr로 유통시켰다. 반응기 출구와 배압 밸브의 중간에 고압 질소 매스 플로우에 의해 50ml/분의 질소를 도입하면서 반응을 실시했다. 통액을 시작하고 나서 5시간 경과 후에, 배압밸브의 출측(出側)으로부터 샘플링한 반응 가스와 반응액의 GC 분석을 실시하여, 반응 성적을 산출했다.

[0125] 〔실시예 1〕

[0126] 300ml의 가지형 플라스크에, pH3.1로 조정한 질산 수용액 30g과 에틸 알코올 150ml 및 오르토 규산 테트라 에틸(TEOS) 69.5g을 투입하고 80℃에서 교반하였다. 겔화 후, 물 100ml를 첨가하였다. 물을 포함하여 팽윤한 겔을 120℃ 건조, 500℃로 소성하여 실리카겔 20g을 얻었다. 본 실리카겔의 ICP에 의한 금속 분석으로부터, 알루미늄 원소 2ppm, 나트륨 5ppm, 칼슘 2ppm, 철 1ppm 및 아연 1ppm이 검출되었다. 따라서, 알칼리 금속(IA족) 및 알칼리토류 금속(IIA족)의 합계량은 7ppm인 것을 알았다. 또한, ICP란 유도 결합 플라스마 분석이며, 그 분석법에 의한 금속의 정량 하한치는 1ppm이다. 이후의 설명에서는 정량 하한치 미만인 경우는 「불검출(ND)」표기하고 있다.

[0127] 다음으로, 100ml의 가지형 플라스크에, 위에서 얻어진 실리카겔 3g, 물 10g 및 0.1wt% 질산 알루미늄 수용액 1.25g을 투입하여 실온에서 1시간 교반한 후, 감압하 여분의 물을 제거하고 120℃에서 3시간 건조, 500℃에서 6시간 소성을 실시하고 본 발명과 관련되는 탈수 촉매로서의 실리카겔(A1)을 얻었다. 본 촉매를 ICP에 의해서 금속 분석한 결과, 알루미늄 원소 30ppm가 포함되어 있었다. 또한, 본 촉매의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 결과를 표 1에 나타냈다.

[0128] 〔실시예 2〕

[0129] 실시예 1의 방법에 있어서, TEOS로부터 조제한 실리카겔 3g, 물 10g 및 0.1wt% 질산 알루미늄 수용액 4.17g을 투입한 것 이외는, 실시예 1과 같은 조작을 실시함으로써 알루미늄 원소로서 100ppm의 알루미늄 화합물이 담지된 실리카겔(A1)을 얻었다.

[0130] 또한, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속의 합계량은, 실시예 1의 실리카겔과 같게 7ppm 였다. 본 촉매의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 결과를 표 1에 나타냈다.

[0131] 〔실시예 3〕

[0132] 실시예 1의 방법에 있어서, TEOS로부터 조제한 실리카겔 3g, 물 10g 및 1.0wt% 질산 알루미늄 수용액 2.08g을 투입한 것 이외는, 실시예 1과 같은 조작을 실시함으로써 알루미늄 원소로서 500ppm의 알루미늄 화합물이 담지된 실리카겔(A1)을 얻었다.

[0133] 또한, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속의 합계량은, 실시예 1의 실리카겔과 같게 7ppm였다. 본 촉매의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 결과를 표 1에 나타냈다.

[0134] 〔실시예 4〕

[0135] 실시예 1의 방법에 있어서, TEOS로부터 조제한 실리카겔 3g, 물 10g 및 1.0wt% 질산 알루미늄 수용액 4.17g을 투입한 것 이외는, 실시예 1과 같은 조작을 실시함으로써 알루미늄 원소로서 1000ppm의 알루미늄 화합물이 담지된 실리카겔(A1)을 얻었다.

[0136] 또한, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속의 합계량은, 실시예 1의 실리카겔과 같게 7ppm였다. 본 촉매의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 결과를 표 1에 나타냈다.

[0137] 〔비교예 1〕

[0138] 실시예 1에 있어서, TEOS로부터 조제한 실리카겔 그 자체의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 1에 나타냈다.

[0139] 〔비교예 2〕

[0140] 0.1wt% 질산 알루미늄 수용액으로 바꾸고, 1.0wt% 질산 알루미늄 수용액 6.25g을 투입한 것 이외는, 실시예 2와 같은 조작을 실시함으로써, 알루미늄 원소로서 1500ppm의 알루미늄 화합물이 담지된 실리카겔을 얻었다.

[0141] 또한, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속의 합계량은, 실시예 1의 실리카겔과 동일하게 7ppm 였다. 본 촉매의 탈

수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 결과를 표 1에 나타냈다.

[0142] 〔실시예 5〕

[0143] 실시예 1에서 이용한 실리카겔(A1)을 이용하여, 상기 평가방법 1에서 아세톤과 IPA의 등몰 용액 대신에, 메틸에틸케톤(MEK)과 이소프로필알코올과의 등몰 용액을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 반응을 실시했다. 그 결과를 표 1에 나타냈다.

표 1

	금속함유량 (ppm) 주1)					반응성적 (mol%)		
	Al	Na	Ca	Mg	IA+IIA	IPA 전화율	프로필렌 선택율	아세톤 회수율
실시예1	30	5	2	ND	7	81.1	99.9	99.9
실시예2	100	5	2	ND	7	99.9	99.5	99.2
실시예3	500	5	2	ND	7	99.9	99.3	99.0
실시예4	1000	5	2	ND	7	97.3	92.0	92.3
비교예1	2	5	2	ND	7	0.4	97.0	99.0
비교예2	1500	5	2	ND	7	98.1	85.3	87.1
실시예5	30	5	2	ND	7	83.2	99.9	99.8 주2)

주1)표중의 ND표시는 불검출인것을 나타낸다.

주2)아세톤의 대신에 MEK를 사용한 실험. GC분석에 의해 구한 MEK회수율(%)

[0144]

[0145] 표 1의 실시예 1~4, 비교예 1, 2의 결과로부터 분명한 바와 같이, 알루미늄 원소, 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 특정량 포함한 실리카겔(A1)을 탈수 촉매로서 이용했을 경우에는 IPA 전화율, 프로필렌 선택율, 아세톤의 알돌 반응 등 부반응에 의한 소실의 기준이 되는 아세톤 회수율의 점에서 뛰어난 것을 알았다. 또한 실시예 5에 나타낸 바와 같이, IPA에 대응하지 않는 케톤 공존하라 할지라도 케톤은 전혀 손상되는 경우 없이 IPA의 탈수 반응만이 선택적으로 진행하는 것이 확인되었다.

[0146] 〔실시예 6〕

[0147] 후지실리시아사 제 CARiACT(Q-10) 20g과 5% 질산 수용액 100g을 300ml 가지형 플라스크에 투입하여 80℃에서 30분 교반한 후, 아세트산 수를 여과로 분리하였다. 남은 실리카겔에 5% 아세트산 수용액 100g을 첨가하여 동일하게 처리하는 조작을 3회 반복했다. 아세트산 수를 분리한 실리카겔은 물로 세정하고, 120℃에서 3시간 건조하여, 500℃에서 6시간 소성함으로써 실리카겔(A2)을 조제했다. 본 촉매의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 2에 나타냈다.

[0148] 또한 본 촉매의 ICP에 의한 금속 분석에서, 알루미늄 73ppm, 나트륨 14ppm, 마그네슘 34ppm, 칼슘 74ppm 외에, 철 37ppm, 티탄 130ppm, 지르코늄 17ppm가 검출되었다. 또한, ICP란 유도 결합 플라스마 분석을 의미하고, 그 분석법에 의한 금속의 정량 하한치는 1ppm이다. 이후의 실시예에서는 정량 하한치 미만인 경우는 「불검출(ND)」표기하고 있다.

[0149] 〔실시예 7〕

[0150] 후지실리시아사 제 CARiACT(Q-10)를 후지실리시아사 제 CARiACT(Q-3)로 바꾼 이외는, 실시예 6의 방법에 따라 아세트산 세정 후, 건조·소성을 실시하여 얻어진 실리카겔(A2)의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 2에 나타냈다.

[0151] 또한 본 촉매의 ICP에 의한 금속 분석에서, 알루미늄 29ppm, 나트륨 3ppm, 마그네슘 불검출, 칼슘 불검출 외에, 철 25ppm, 티탄 96ppm, 지르코늄 16ppm가 검출되었다.

[0152] 〔실시예 8〕

[0153] 실시예 7에 있어서, 5% 아세트산 수용액 대신에 0.1N 염산 수용액을 이용한 이외 동일하게 실시하였다. 얻어진 실리카겔(A2)의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 2에 나타냈다.

[0154] 〔실시예 9〕

[0155] 실시예 7에서, 5% 아세트산 수용액 대신에 0.1N 질산 수용액을 이용하는 이외는 동일하게 실시하였다. 얻어진 실리카겔(A2)의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 2에 나타냈다.

[0156] 〔실시예 10〕

[0157] 실시예 6에서 얻어진 실리카겔(A2) 20g을, 물 10g 및 0.1wt% 질산 알루미늄 수용액 13.9g이 첨가된 100ml의 가지형 플라스크에 투입하고, 실온에서 1시간 교반한 후, 감압하 여분의 물을 제거하고 120℃에서 3시간 건조, 500℃에서 6시간 소성을 실시하여, 50ppm의 알루미늄을 담지한 실리카겔(A2)을 조제했다. 본 촉매의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 2에 나타냈다.

[0158] 〔실시예 11〕

[0159] 실시예 6에서 얻어진 실리카겔(A2)에, 실시예 10에 나타낸 알루미늄 담지 방법으로, 250ppm의 알루미늄을 담지한 실리카겔(A2)을 조제했다. 본 촉매의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 2에 나타냈다.

[0160] 〔실시예 12〕

[0161] 300ml의 가지형 플라스크에 장입된 0.1wt% 질산 알루미늄 수용액 34.7g의 액 중에, 후지실리시아사 제 CARiACT(Q-10) 10g을 투입하여 실온에서 1시간 교반한 후, 감압하 여분의 물을 제거하여 120℃에서 3시간 건조하고, 500℃에서 6시간 소성을 실시하여, 250ppm의 알루미늄을 담지한 실리카겔(A2)을 조제했다. 본 촉매의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 2에 나타냈다.

[0162] 〔실시예 13〕

[0163] 300ml의 가지형 플라스크에 장입된 물 10g 및 0.1wt% 질산 알루미늄 수용액 13.9g의 액 중에, 후지실리시아사 제 CARiACT(Q-3) 10g을 투입하여 실온에서 1시간 교반한 후, 감압하 여분의 물을 제거하고 120℃에서 3시간 건조, 500℃에서 6시간 소성을 실시하여, 100ppm의 알루미늄을 담지한 실리카겔(A2)을 조제했다. 본 촉매의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 2에 나타냈다.

[0164] 〔비교예 3〕

[0165] 후지실리시아사 제 CARiACT(Q-10)의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 2에 나타냈다.

[0166] 또한 본 촉매의 ICP에 의한 금속 분석으로부터, 나트륨 42ppm, 마그네슘 77ppm, 칼슘 150ppm이며 알루미늄, 철, 티탄 및 지르코늄은 실시예 6에 나타낸 농도와 같았다.

[0167] 〔비교예 4〕

[0168] 후지실리시아사 제 CARiACT(Q-3)의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 결과를 표 2에 나타냈다.

[0169] 또한 본 촉매의 ICP에 의한 금속 분석에서, 나트륨 250ppm, 마그네슘 1ppm, 칼슘 5ppm이며 알루미늄, 철, 티탄 및 지르코늄은 실시예 7에 나타낸 농도와 같았다.

표 2

	금속함유량 (ppm)					반응성적 (mol%)		
	Al	Na	Ca	Mg	IA+IIA	IPA 전화율	프로필렌 선택율	아세톤 회수율
실시예6	73	14	74	34	122	94.6	99.8	99.9
비교예3	73	42	150	77	269	2.0	95.7	–
실시예7	29	3	ND	ND	3	96.5	99.6	99.7
실시예8	28	3	ND	ND	3	96.9	99.6	99.7
실시예9	26	3	ND	ND	3	94.9	99.5	99.5
비교예4	29	250	5	1	255	2.5	99.4	–
실시예10	123	14	74	34	122	99.8	99.7	99.8
실시예11	323	14	74	34	122	99.9	99.0	99.3
실시예12	323	42	150	77	122	99.3	99.7	99.8
실시예13	129	250	5	1	122	99.9	99.5	99.2

[0170] 표 중의 ND표시는 불검출인 것을 나타내고, -은 분석하지 않은 것을 나타낸다.

[0171] 표 2에 나타난 바와 같이, 시판의 습식법 실리카겔에 알루미늄을 부여하는, 및/또는 산성 수용액과의 접촉 처리에 의해서 알칼리 금속과 알칼리토류 금속의 합계량이 특정 범위에 있는 실리카겔(A2)을 이용함으로써 IPA 전화율, 프로필렌 선택율 모두 개선되고 있는 것을 알 수 있다. 또한 시판의 실리카겔의 산 세정 처리에 의해서, 알칼리 금속이나 알칼리토류 금속의 함유량이 저감하는 이유는, 산에 의한 알칼리 금속이나 알칼리토류 금속의 중화 제거 기능이 작용하고 있기 때문이라고 생각하고 있다.

[0172] 〔비교예 5〕

[0173] β제올라이트의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 3에 나타냈다.

[0174] 〔비교예 6〕

[0175] γ－알루미나의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 3에 나타냈다.

[0176] 〔비교예 7〕

[0177] 지르코니아의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 3에 나타냈다.

[0178] 〔비교예 8〕

[0179] 하이드로탈사이트의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 3에 나타냈다.

[0180] 〔비교예 9〕

[0181] 티타니아의 탈수 촉매 성능을 평가방법 1에 따라서 실시한 반응 결과를 표 3에 나타냈다.

표 3

[0182]

	탈수촉매	반응성적(mol%)		
		IPA 전화율	프로필렌 선택율	아세톤 회수율
비교예5	β제올라이트	99.9	85.0	86.0
비교예6	γ-알루미나	97.2	86.2	88.1
비교예7	지르코니아	79.3	56.5	57.8
비교예8	하이드로탈사이트	81.6	1.4	34.2
비교예9	티타니아	22.2	41.0	74.0

[0183] 탈수기능을 가진다고 여겨지고 있는 공지의 고체산촉매(표 3)에서는, 프로필렌의 다량화 반응이나 아세톤끼리의 반응에 의한 부반응물이 증가하여 프로필렌 선택율이 저하한다.

[0184] 〔실시예 14〕

[0185] 실시예 6으로 사용한 것과 같은 촉매를 이용해 탈수 촉매의 평가방법 2에 따라서 고압 조건에서의 평가를 실시한 반응 결과를 표 4에 나타냈다.

[0186] 〔실시예 15〕

[0187] 실시예 10에서 사용한 것과 같은 촉매를 이용하여 탈수 촉매의 평가방법 2에 따라서 고압 조건에서의 평가를 실시한 반응 결과를 표 4에 나타냈다.

[0188] 〔실시예 16〕

[0189] 실시예 11에서 사용한 것과 같은 촉매를 이용하여 탈수 촉매의 평가방법 2에 따라서 고압 조건에서의 평가를 실시한 반응 결과를 표 4에 나타냈다.

표 4

[0190]

	금속함유량 (ppm)					시간 Hr	평가 방법	반응성적 (mol%)		
	Al	Na	Ca	Mg	IA+IIA			IPA 전화율	프로필렌 선택율	아세톤 회수율
실시예14	73	14	74	34	122	117	2	96.5	99.4	99.5
실시예15	123	14	74	34	122	137	2	99.3	98.6	98.9
						306		98.8	99.2	99.3
실시예16	323	14	74	34	122	67	2	96.4	99.3	99.4
						333		97.9	99.4	99.5

[0191] 표 4에 나타난 바와 같이, 고압 조건하, 수소 가스 환기중에서도 본 발명과 관계되는 실리카겔(A2)을 이용하면 높은 선택율로 프로필렌을 얻을 수 있어, 아세톤끼리의 부반응이 억제되고 있는 것을 알 수 있다.

[0192] 〔실시예 17〕

[0193] 300ml의 가지형 플라스크에 실리카겔(와코순약제 와코-겔 C-100) 50.0g, 유산은(0.5수화물) 4.77g, 이온 교환수 100ml를 첨가하고 로터리-이베포레이터를 이용하여, 실온에서 1시간 혼합했다. 20mmHg의 감압하 40~50℃에서 물을 증류 제거하고, 은을 실리카겔에 담지했다. 얻어진, 은이 담지된 실리카겔에, 수소 기류하에서, 100℃에서 5시간에 걸쳐 단계적으로 300℃까지 온도를 올리는 환원처리를 실시했다. 그 결과, 흑색의 5% Ag/실리카 촉매 52.5g을 얻었다.

[0194] 300ml의 가지형 플라스크에 상기한 5% Ag/실리카 촉매 29.1g, 질산 인듐 3수화물 0.86g, 이온 교환수 100ml를 첨가하고 로터리 이베포레이터를 이용하여, 실온에서 1시간 혼합했다. 20mmHg의 감압하 40~50℃에서 물을 증류 제거하고, 질산 인듐을 5% Ag/실리카 촉매에 담지했다. 얻어진, 인듐이 담지된 5% Ag/실리카 촉매에, 수소 기류하에서, 100℃에서 3시간에 걸쳐서 단계적으로 300℃까지 온도를 올리는 환원처리를 실시했다. 그 결과, 흑색의 5% Ag-1% In/실리카 촉매 29.2g을 얻었다. 5% Ag-1% In/실리카 촉매를, 체를 이용해 250~500μ로 분급했다.

[0195] 내경 1cm의 SUS316제 반응기에, 상기 방법에 의해서 조제한 5% Ag-1% In/실리카 촉매 6.0g과 실시예 2에 기재한 방법에 의해 조제한, 알루미늄 원소로서 100ppm의 알루미늄 화합물이 담지된, 탈수 촉매로서의 실리카겔 1.0g을 잘 혼합하여 촉매층으로서 충전했다. 또한, 당해 실리카겔 중의 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속의 합계량은, 실시예 2에서 조제한 실리카겔과 동일하게 7ppm이였다.

[0196] 수소로 3.0Mpa까지 가압한 후, 반응기 입구측에서 22ml/분의 수소 기류하, 300℃에서 아세톤을 0.30g/Hr로 유통시켰다.

[0197] 반응기 출구와 배압 밸브의 중간에 고압 질소 매스 플로우에 의해 50ml/분의 질소를 도입했다. 배압밸브 이후의 라인으로부터 샘플링을 실시하여 GC분석에 의해 생성물을 정량했다. 반응 결과를 표 5에 나타냈다.

[0198] 〔비교예 10〕

[0199] 실시예 17에 있어서, 탈수 촉매로서 비교예 1에서 이용한 실리카겔을 이용한 것 이외는 실시예 17과 완전히 동일하게 반응을 실시했다. 반응 결과를 표 5에 나타냈다.

[0200] 〔실시예 18〕

[0201] 실시예 17에 있어서, 탈수 촉매로서 실시예 4에서 이용한, 알루미늄 화합물을 알루미늄 원소로서 1000ppm 담지한 실리카겔을 이용한 이외는 실시예 17과 완전히 동일하게 반응을 실시했다. 반응 결과를 표 5에 나타냈다.

[0202] 〔실시예 19〕

[0203] 300ml의 가지형 플라스크에 실시예 1에 나타내는 방법으로 TEOS로부터 조제한 실리카겔 10.0g, 10wt% 질산은 수용액 7.87g, 이온 교환수 20ml를 첨가하고 로터리 이베포레이터를 이용하여, 실온에서 1시간 혼합했다. 20mmHg의 감압하 40~50℃에서 물을 증류 제거하고, 은을 실리카겔에 담지했다. 얻어진 은이 담지된 실리카겔에, 수소 기류하에서, 100℃에서 5시간에 걸쳐서 단계적으로 300℃까지 온도를 올리는 환원처리를 실시했다. 그 결과, 흑색의 5% Ag/실리카 촉매 10.5g을 얻었다.

[0204] 상기 방법에 의해서 조제한 5% Ag/실리카 촉매 1.5g과 실시예 2에 기재한 방법에 의해서 조제한, 알루미늄 원소로서 100ppm이 담지된 탈수촉매로서의 실리카겔 1.5g을 잘 혼합하여 촉매층으로서 충전하여 실시예 17과 동일하

게 반응을 실시했다. 또한 해당 실리카겔중의 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속의 합계량은, 실시예 2에서 조제한 실리카겔과 동일하게 7ppm 였다. 반응 결과를 표 5에 나타냈다.

[0205] 〔실시예 20〕

[0206] 실시예 19에서, Ag/실리카 촉매의 Ag 담지 농도를 10%, 아세톤 피드량을 1.70g/Hr로 한 것 이외, 동일하게 반응을 실시했다. 반응 결과를 표 5에 나타냈다.

[0207] 〔실시예 21〕

[0208] 실시예 1에서, 질산 알루미늄 수용액의 투입량을 변경한 것 이외는, 실시예 1에 기재한 방법에 따라서 조제하였다. 알루미늄 원소로서 200ppm이 담지된 탈수 촉매로서의 실리카겔 10.0g에 10wt% 질산은 수용액 7.87g, 이온교환수 20ml를 첨가하고 로터리 이베포레이터를 이용하여, 실온에서 1시간 혼합했다. 20mmHg의 감압하 40~50℃에서 물을 증류 제거하고, 은을 실리카겔에 담지했다. 얻어진 은이 담지된 알루미늄 담지 실리카겔에, 수소 기류하에서, 100℃에서 5시간에 걸쳐서 단계적으로 300℃까지 온도를 올리는 환원처리를 실시했다. 그 결과, 흑색의 5% Ag · 200ppmAl/실리카 촉매 10.5g을 얻었다. 또한, 해당 Al 함유 실리카 촉매중의 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속의 합계량은, 7ppm 였다. 상기 방법에 의해서 조제한 5% Ag · 200ppmAl/실리카 촉매 3.0g을 촉매층으로서 충전하고, 실시예 19에서 반응 온도를 300℃에서 260℃로 바꾼 것 이외는 동일하게 반응을 실시했다. 반응 결과를 표 5에 나타냈다.

표 5

[0209]

	반응온도 (℃)	반응시간 (hr)	아세톤 공급속도 g/hr	반응성적 (mol%)	
				아세톤 전화율	프로필렌선택율 (아세톤 기준)
실시예17	300	27	0.3	94.3	90
비교예10	300	27	0.3	58.0	2
실시예18	300	45	0.3	92.9	89
실시예19	300	23	0.3	97.7	94
실시예20	300	44	1.7	99.0	95
실시예21	260	52	0.3	99.9	96

[0210] 표 5의 실시예 17~21, 및 비교예 10에서 분명한 바와 같이, 탈수 촉매로서 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속을 합계하여 0~20ppm, 알루미늄 원소로서 10~1000ppm의 알루미늄 화합물을 포함하는 실리카겔(A1)을, 수첨 촉매로서 은 함유 무기물질을 이용하면 아세톤 전화율과 아세톤 기준의 프로필렌 선택율이 뛰어나다.

[0211] 〔실시예 22〕

[0212] 실시예 17과 동일한 방법에 의해서, 250~500μ로 분급된 5% Ag-1% In/실리카 촉매를 얻었다. 내경 1cm의 SUS316제 반응기에, 그 방법으로 조제된 5% Ag-1% In/실리카 촉매 6.0g과 실시예 10에서 사용한 것과 같은 알루미늄을 50ppm 담지한 실리카겔(A2)(탈수 촉매) 1.0g을 잘 혼합하여 촉매층으로서 충전했다.

[0213] 수소로 3.0Mpa까지 가압한 후, 반응기 입구측에서 22ml/분의 수소 기류하, 300℃에서 아세톤을 0.30g/Hr로 유통시켰다.

[0214] 반응기 출구와 배압 밸브의 중간에 고압 질소 매스 플로우에 의해 50ml/분의 질소를 도입했다. 배압 밸브 이후의 라인으로부터 샘플링을 실시하여 GC분석에 의해 생성물을 정량했다. 반응 결과를 표 6에 나타냈다.

[0215] 〔비교예 11〕

[0216] 실시예 17과 똥일 방법에 의해 조제 · 분급된 5% Ag-1% In/실리카 촉매 5.0g과, 헤테로폴리산염인 $H_{0.5}K_{2.5}PW_{12}O_{40}$ (인 텅스텐산의 H를 부분적으로 K로 교환한 인 텅스텐산칼륨염)이 실리카에 중량비 1 : 1로 담지된 촉매 1g을 잘 혼합하여 촉매층으로 하여 충전했다. 또한, 상기의 $H_{0.5}K_{2.5}PW_{12}O_{40}$이 실리카에 중량비 1 : 1로 담지된 촉매는 특허문헌 3(WO2010/106966)의 실시예 7에 기재된 방법을 충실히 재현함으로써 얻었다. 그 후, 실시예 22와 완전히 같은 방법으로 반응을 실시했다. 반응 결과를 표 6에 나타냈다.

[0217] 〔실시예 23〕

[0218] 실시예 6에 나타난 방법으로 CARiACT(Q-10)를 아세트산 세정 처리한 실리카겔 10.0g에 10wt% 질산은 수용액 7.87g, 이온 교환수 20ml를 첨가하고 로터리 이베포레이터를 이용하여, 실온에서 1시간 혼합했다. 20mmHg의 감압하 40~50℃에서 물을 증류 제거하고, 은을 실리카겔에 담지했다. 얻어진 은이 담지된 아세트산 세정 실리카겔에, 수소 기류하에서, 100℃에서 5시간에 걸쳐 단계적으로 300℃까지 온도를 올리는 환원처리를 실시했다. 그 결과, 흑색의 5% Ag/아세트산 세정 실리카겔 촉매 10.5g을 얻었다. 상기 방법에 의해서 조제한 촉매 3.0g을 촉매층으로 하여 충전했다. 수소 가스량을 21.8ml/분, 아세톤 피드량을 0.85g/Hr로 유통시키는 이외는 실시예 22와 동일하게 반응을 실시했다. 반응 결과를 표 6에 나타냈다.

[0219] 〔비교예 12〕

[0220] 탈수 촉매를 γ알루미나로 바꾸고, 실시예 22와 동일하게 반응을 실시했다. 반응 결과를 표 6에 나타냈다.

표 6

[0221]

	반응온도 (℃)	반응시간 (hr)	아세톤 공급속도 g/hr	반응성적 (mol%)	
				아세톤 전화율	프로필렌선택율 (아세톤 기준)
실시예22	300	130	0.3	98.0	95.3
비교예11	300	130	0.3	94.1	94.0
실시예23	300	122	0.85	97.2	95.2
비교예12	300	110	0.3	67.1	74.2

[0222] 또한, 상기표 5, 6에 있어서, 반응 시간이란, 반응 결과(아세톤 전화율, 선택율)를 부여한, 반응 개시부터의 시간을 나타낸다.

[0223] 표 6에서, 은 담지 실리카겔 촉매와 탈수 촉매로서의 실리카겔(A2)을 혼합하는 방법에서도, 또한 실리카겔(A2)에 은을 담지한 촉매로부터도 높은 선택율로 프로필렌을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. 비교예 11과 비교예 12는, 은 담지 실리카겔 촉매와, 탈수 촉매로서의 공지의 헤테로폴리산염이나 γ－알루미나의 혼합 촉매를 이용하는 방법이지만, 전화율과 선택율이 본 발명과 비교하여 뒤떨어진다.

[0224] **산업상의 이용의 가능성**

[0225] 본 발명에 의해서, 케톤의 공존하에 있어서도, 케톤의 알돌 축합 등의 부반응을 일으키는 일없이 알코올의 분자내 탈수 반응에 의해서 올레핀을 고효율로 얻는 것이 가능한 올레핀의 제조 방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 케톤과 수소를 직접 반응시켜서, 단일 반응 공정에서 고선택적으로 올레핀을 얻기 위한 공업상, 실용적인 방법을 제공하는 것이다. 이 방법을 이용하면, 쿠멘법에 의한 페놀 제조시에 병산되는 아세톤으로부터, 직접 프로필렌을 얻을 수 있다.