



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월28일
 (11) 등록번호 10-1466431
 (24) 등록일자 2014년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 31/14 (2006.01) B01J 31/18 (2006.01)
 B01J 23/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7023365
 (22) 출원일자(국제) 2010년03월24일
 심사청구일자 2012년11월02일
 (85) 번역문제출일자 2011년10월05일
 (65) 공개번호 10-2012-0004985
 (43) 공개일자 2012년01월13일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/001842
 (87) 국제공개번호 WO 2010/115520
 국제공개일자 2010년10월14일
 (30) 우선권주장
 09005212.7 2009년04월09일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2009006979 A2*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 린데 악티엔게젤샤프트
 독일 뮌헨 클로스터호프슈트라쎄 1 (우:80331)
 사우디 베이식 인더스트리즈 코포레이션
 사우디아라비아 리야드 11422 피.오.박스 5101
 (72) 발명자
 볼, 아니나
 독일, 82049 플라흐, 볼프라츠하우제네르 슈트라
 쎄 86에이
 로젠탈, 우베
 독일, 18069 람브레흐트샤겐, 하넨캄프 9
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 조인제

전체 청구항 수 : 총 13 항

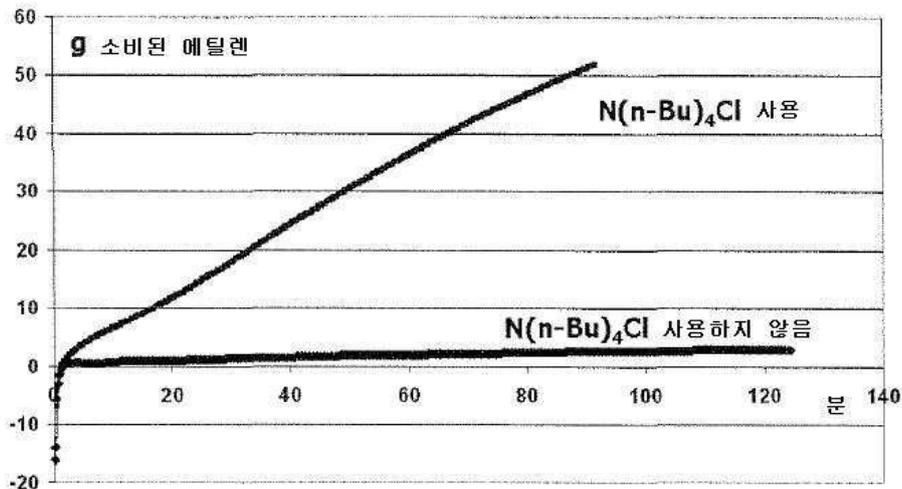
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **촉매 조성물 및 에틸렌의 올리고머화를 위한 공정**

(57) 요약

본 발명은 크로뮴 화합물; 일반 구조 $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ 의 리간드, 여기에서 R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 는 독립적으로 할로젠(halogen), 아미노(amino), 트리메틸실릴(trimethylsilyl), C_1-C_{10} -알킬(C_1-C_{10} -alkyl), 치환된 C_1-C_{10} -알킬, 아릴(aryl) 및 치환된 아릴로부터 선택되고; 유기 또는 무기 할라이드를 포함하는 개질제; 및 활성제 또는 공촉매를 포함하는 에틸렌의 올리고머화를 위한 촉매 조성물 및 그 촉매를 사용하는 올리고머화를 위한 공정에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

필러, 베른트, 에이치

독일, 18057 로스토크, 겔레르트슈트라쎄 7

페울레케, 노르멘

독일, 18106 로스토크, 비투스-베링 슈트라쎄 34

페이츠, 스테판

독일, 18057 로스토크, 클로스테르바흐슈트라쎄 13

필러, 볼프강

독일, 82145 뮌헨, 야스페르알레 36

빌트, 하인즈

독일, 82515 볼프라츠하우젠, 카날슈트라쎄 21

메이스윙켈, 안드레아스

독일, 81479 뮌헨, 루드비히스호어 슈트라쎄 44

알루리, 바슈카르, 레디

독일, 18057 로스토크, 아파트 301, 베르그슈트라쎄 7에이

알-하즈미, 모하메드

사우디아라비아, 11551 리야드, 피.오.박스 42503, 케미칼 연구부, 리서치 & 테크놀로지 콤플렉스

알-마스네드, 모하메드

사우디아라비아, 11422 리야드, 피.오.박스 5101, 씨/오 사우디 베이식 인터스트리즈 코포레이션

알-에이단, 칼리드

사우디아라비아, 11422 리야드, 피.오.박스 5101, 씨/오 사우디 베이식 인터스트리즈 코포레이션

모사, 푸아드

사우디아라비아, 11422 리야드, 피.오.박스 5101, 씨/오 사우디 베이식 인터스트리즈 코포레이션

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 크로뮴 화합물;

(b) 일반 구조 $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ 의 리간드,

여기에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 독립적으로 할로젠(halogen), 아미노(amino), 트리메틸실릴(trimethylsilyl), C_1-C_{10} -알킬(C_1-C_{10} -alkyl), 치환된 C_1-C_{10} -알킬, 아릴(aryl) 및 치환된 아릴로부터 선택되거나 리간드의 임의의 시클릭 유도체이고, 여기에서 상기 PNPNH-단위 중 적어도 하나의 P 또는 N 원자는 또한 고리 시스템의 원자(member)일 수 있고, 상기 고리 시스템은 치환에 의해 리간드의 하나 또는 그 이상의 성분 화합물(constitution compounds)로부터 형성되고,

(c) 유기 또는 무기 할라이드(halide)를 포함하는 개질제(modifier); 및

(d) 활성화제(activator) 또는 공촉매(co-catalyst);

를 포함하며,

여기에서, 상기 개질제는 E=N 또는 P, X=Cl, Br 또는 I이고, R=알킬(alkyl), 시클로알킬(cycloalkyl), 아실(acyl), 아릴(aryl), 알케닐(alkenyl), 알키닐(alkynyl)인 $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$ 또는 $[ER_4]X$ 또는 디(di-) 유닛, 트리(tri-) 유닛 또는 다중(multi) 유닛을 가교하는 것에 상응하는 것; HX 또는 RX 형태의 암모늄염 또는 포스포늄염으로부터 선택되는

촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 크로뮴 화합물은 유기염 또는 무기염, Cr(II) 또는 Cr(III)의 배위결합 복합체(coordination complexes) 및 유기금속 복합체(organometallic complexes)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 개질제는 테트라페닐 포스포늄클로라이드(tetraphenyl phosphoniumchloride), 테트라에틸암모늄클로라이드-모노하이드레이트(tetraethylammoniumchloride-monohydrate), 테트라에틸암모늄클로라이드(tetraethylammoniumchloride), 이소프로필아민-하이드로클로라이드(isopropylamine-hydrochloride), 트리에틸아민-하이드로클로라이드(triethylamine-hydrochloride), 테트라프로필암모늄 클로라이드(tetrapropylammonium chloride), 테트라-n-부틸암모늄 클로라이드(tetra-n-butylammonium chloride), 테트라에틸암모늄 브로마이드(tetraethylammonium bromide), p-톨루이딘-하이드로클로라이드(p-toluidine-hydrochloride), 디메틸디스테아릴암모늄 클로라이드(dimethyldistearylammonium chloride), (트리-n-부틸)-n-테트라데실포스포늄 클로라이드((tri-n-butyl)-n-tetradecylphosphonium chloride), 벤조일 클로라이드(benzoyl chloride) 또는 아세틸 클로라이드(acetyl chloride)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 크로뮴 화합물은 $CrCl_3(THF)_3$, Cr(III)아세틸 아세토네이트(Cr(III)acetyl acetonate), Cr(III) 옥타노에이트(Cr(III) octanoate), 크로뮴 헥사카르보닐(chromium hexacarbonyl), Cr(III)-2-에틸헥사노에이트(Cr(III)-2-ethylhexanoate), 벤젠(트리카르보닐)-크로뮴(benzene(tricarbonyl)-chromium) 또는 Cr(III) 클로라이드(Cr(III) chloride)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 활성제 또는 공촉매는 트리메틸 알루미늄(trimethyl aluminium), 트리에틸 알루미늄(triethyl aluminium), 트리아이소프로필 알루미늄(triisopropyl aluminium), 트리아이소부틸 알루미늄(triisobutyl aluminium), 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(ethylaluminum sesquichloride), 디에틸알루미늄 클로라이드(diethylaluminum chloride), 에틸 알루미늄 디클로라이드(ethyl aluminium dichloride), 메틸알루미늄옥산(methylaluminoxane; MAO) 또는 그것들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

리간드/Cr 몰비는 0.5 내지 50인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서,

Al/Cr 몰비는 1 내지 1000인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

개질제/Cr 몰비는 0.01 내지 100인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

Cr/할라이드 몰비는 1 내지 20인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 11

반응기에서 에틸렌의 가스상(gas phase)에 제1항 내지 제4항 및 제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물을 노출시키고 올리고머화를 수행하는 것을 포함하는 에틸렌의 올리고머화를 위한 공정.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 올리고머화는 1 내지 200 바(bar)의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 올리고머화는 10 내지 200℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 14

제11항에 있어서,

평균 체류 시간은 10분 내지 20시간인 것을 특징으로 하는 공정.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 촉매 조성물 및 에틸렌의 올리고머화를 위한 공정에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 공단량체-등급(comonomer-grade)의 1-헥센(1-hexene) 및 1-옥텐(1-octene)을 포함하는 선형 알파 올레핀(linear alpha olefins; LAOs)의 생산을 위한 종래의 공정들은 에틸렌의 올리고머화를 필요로 한다. 이러한 공정들은 공통적으로 사슬 길이 4, 6, 8 등의 에틸렌-올리고머 생성물 분포를 보인다. 이는 사슬 성장(chain growth) 및 치환(displacement) 반응 단계가 경쟁함으로써 크게 제어되는 화학적 메커니즘 때문에 슈ultz-플로리(Schulz-Flory) 또는 포아송(Poisson) 생성물 분포(product distribution)를 보인다.
- [0003] 마케팅의 관점에서 보면, 이 생성물 분포는 전범위(full-range) 알파 올레핀 생산자에게 있어 만만치 않은 도전이라고 할 수 있다. 그 이유는 각각의 시장 분야가 시장 규모(size) 및 성장(growth), 지역(geography), 세분화(fragmentation) 등의 면에서 매우 다른 거동을 나타내기 때문이다. 따라서, 제품 스펙트럼(product spectrum)의 일부분은 주어진 경제적 상황에서는 반응이 괜찮을 수 있지만, 그와 동시에 다른 제품은 전혀 시장성이 높지 않거나 단지 한계 틈새(marginal niche)에서만 받아들여질 수 있기 때문에, 생산자들은 시장 요구에 적응하기 매우 힘들다. 현재, 가장 최고의 가치를 가진 LAO 생성물은 고분자 산업을 위한 공단량체-등급의 1-헥센이다.
- [0004] 따라서, 가장 경제적으로 실용적인 LAOs, 즉 공단량체-등급의 1-헥센의 의도적인 생산은 매우 바람직한 것으로 보인다. 높은 C6-선택성에 관한 요구를 충족시키기 위하여, 새로운 공정들이 개발되고 있다. 선택적 C6-상용화 공정은 셰브론 필립스(Chevron Phillips)에 의해 창안되었다(J.T.Dixon, M.J.Green, F.M.Hess, D.H.Morgan, "Advances in selective ethylene trimerisation - a critical overview", Journal of Organometallic Chemistry 689(2004) 3641-3668을 참조).
- [0005] 게다가, WO 03/053891 A1은 전형적인 CrCl_3 (비스-(2-디페닐포스포노-에틸)아민)(CrCl_3 (bis-(2-diphenylphosphino-ethyl)amine)/MAO(메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane)) 형태의 크로뮴-기반의 선택적 에틸렌-삼량체화 촉매 시스템(chromium-based selective ethylene-trimerization catalyst systems)을 개시하고 있다. 또한, 리간드 구조(예를 들어, 비스(2-디에틸포스포노-에틸)-아민(bis-(2-diethylphosphino)-ethyl)-amine), 펜타메틸디에틸렌트리아민(pentamethyldiethylenetriamine) 등)의 변형(variation)을 개시하고 있다. 그러나, 이러한 모든 복합체들은 1-헥센을 제외한 LAOs 뿐만 아니라 왁스 및 폴리에틸렌과 같은 상당한 양의 원하지 않는 부산물들을 생성한다.
- [0006] 많은 과학 간행물 및 특허 문서들이 에틸렌의 삼량체화 및 사량체화 모두에 대하여, 염기성 PNP-구조(basic PNP-structure)(S. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, C. Hu, U. Englert, J.T. Dixon, C. Grove, "Novel Cr-PNP complexes as catalysts for the trimerization of ethylene", Chem. Commun., 2003, 334-335; K. Blann, A. Bollmann, J.T. Dixon, F.M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D.H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, "Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands", Chem. Comm., 2005, 620-621; M.J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, "Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polar-substituted diphosphinoamine ligands", Chem. Commun., 2005, 622-624; D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Z. Slavin, "ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexes: Effect of Ligand Structure, Metal Oxidation State, and Role of Activator on Catalysis", Organometallics 2006, 25, 3605-3610; A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "Isolation of a Cationic Chromium(II) Species in a Catalytic System for Ethylene Tri- and Tetramerization", Organometallics 2006, 25, 715-718; T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J.E. Bercaw, "Mechanistic Studies of the Ethylene Trimerization Reaction with Chromium-Diphosphine Catalysts: Experimental Evidence for a Mechanism Involving Metallacyclic intermediates", J. Am Chem. Soc 2004, 126, 1304-1305; S. J. Schofer, M. D. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "Ethylene Trimerization Catalysts Based on Chromium Complexes with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand Having orthoMethoxyaryl or ortho-Thiomethoxy Substituents: Well-Defined Catalyst Precursors and Investigations of the Mechanism", Organometallics 2006, 25, 2743-2749; S. J. Schofer, M. D Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "A Chromium-Diphosphine System for Catalytic Ethylene Trimerization: Synthetic and Structural Studies of Chromium Complexes with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand with ortho-Methoxyaryl Substituents", Organometallics 2006,

25, 2733-2742; P. R. Elowe, C. McCann, P. G. Pringle, S. K. Spitzmesser, J. E. Bercaw, "Nitrogen-Li(ed) Diphosphine Ligands with Ethers Attached to Nitrogen for Chromium-Catalyzed Ethylene Tri- and Tetramerization", *Organometallics* 2006, 25, 5255-5206; Sasol patent applications WO 2004/056578, WO 2004/056479, EP 02 794 480.0, EP 02 794 479.2; S. Kyhlmann, C. Paetz, C. Haegele, K. Blann, R. Walsh, J. T. Dixon, J. Scholz, M. Haumann, P. Wasserscheid, "Chromium catalyzed tetramerization of ethylene in a continuous tube reactor - Proof of concept and kinetic aspects", *J. Catal.* 2009, 262, 83-91 or the SNS-structure D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Z. Slavin, "Ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexes: Effect of Ligand Structure, Metal Oxidation State, and Role of Activator on Catalysis", *Organometallics* 2006, 25, 3605-3610; A. Jabri, C. Temple, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "Role of the Metal Oxidation State in the SNS-Cr Catalyst for Ethylene Trimerization: Isolation of Di- and Trivalent Cationic Intermediates", *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 9238-9247; C. Temple, A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "The Question of the Cr- Oxidation State in the {Cr(SNS)} Catalyst for Selective Ethylene Trimerization: An Unanticipated Re-Oxidation Pathway", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7050-7053)의 특징을 나타내는 리간드(예를 들어, 비스(디페닐포스피노)아민-리간드)(bis(diphenylphosphino)amine-ligands)를 이용한 크로뮴-기반의 금속-유기 복합체의 용도를 기재하고 있다.

[0007] 과량의 MAO는 활성화제(activator)/공촉매(co-catalyst)로서 가장 일반적으로 사용된다. 이것은 주로 쿨만 등의 최근의 운동학적 연구에서 명백해졌으며(S. Kuhlmann, C. Paetz, C. Haegele, K. Blann, R. Walsh, J. T. Dixon, J. Scholz, M. Haumann, P. Wasserscheid, "Chromium catalyzed tetramerization of ethylene in a continuous tube reactor - Proof of concept and kinetic aspects", *J. Catal.* 2009, 262, 83-91), 여기에서 (MAO 또는 변경된 MAO의 형태로) 8100 mol/mol 이하의 Al- 대 Cr- 비율이 사용되었다. 반면, 크로뮴-전구체(예를 들어, 크로뮴 아세틸아세토네이트(chromium acetylacetonate))의 요구량은 이 연구에서 보고된 매우 높은 촉매 활성 때문에 인상적일 정도로 낮으며, 유리한 것으로 말해지는 이것은 결국 불리한 것으로 판명되었다: 매우 낮은 농도의 촉매의 활성 성분은 시스템을 극도로 미세한 양의 저해제 및 기술적 환경에 내재하는 불가피한 촉매 독성에 민감하게 한다. 이것들은 공급원료(feedstock), 용매(solvent) 또는 보조 첨가제(auxiliary additives)(예를 들어, 물, 산소, 황 화합물, 부식 생성물(corrosion product) 등)에서 불순물일 수 있다. 중독(poisoning) 또는 비활성(deactivation)을 피하기 위하여, 과량의 포착제(scavenger), 예를 들어 MAO가 요구된다. 따라서, 겉으로 보기에 촉매의 활성 성분에 대한 낮은 비용은 엄청난 규모의 포착제/공촉매/활성제를 위한 비용에 의해 과도한 비용을 야기하게 된다.

[0008] 다수의 공개된 연구들이 Cr-PNP 복합체를 필요로 하는 반면, 몇몇은 예를 들어 일반식 (R1)(R2)P-X-P(R3)(R4), 여기에서 X는 이가의 유기 가교 원자단(bivalent organic bridging group)인 다른 리간드를 다루거나(WO 2005/039758 A1, "Catalytic Trimerization of Olefinic Monomers"), 티타노센(titanocenes)(H. Hagen, W.P. Kretschmer, F.R. Van Buren, B. Hessen, D.A. van Oeffelen, "Selective ethylene trimerization: A study into the mechanism and the reduction of PE formation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 248 (2006) 237-247))과 같은 완전히 다른 복합체를 다룬다. 다른 경우에 있어서, 주요 관심사는 항상 폴리에틸렌 형성의 선택성 및 최소화이다.

[0009] 상기 문제에 대하여 가장 개선된 접근방법이 최근에 WO 2009/006979 A2에 개시되었으며, 에틸렌의 선택적 삼량화를 위한 촉매 시스템이 기재되어 있다. 이 촉매 시스템은 크로뮴원(chromium source), "PNPNH-주쇄(backbone)" 및 공촉매/활성제를 포함한다. 전형적인 구현에서, 상기 크로뮴원은 CrCl₃(THF)₃(THF=tetrahydrofuran)이고, PNPNH-리간드는 (Ph)₂P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H(Ph=phenyl group, i-Pr=isopropyl group)이고, 공촉매는 트리에틸알루미늄(triethylaluminum; TEA)이다. 에틸렌-삼량체화를 위한 이 촉매 시스템을 사용하여, 99.5 wt%보다 많은 C6-분획에서의 1-헥센 선택성과 함께 90 wt% 이상의 C6-수율이 달성된다. 더욱 낮은 공정 온도, 즉 40 - 50°C는 매우 높은 1-헥센 선택성 및 수율을 가져오며, 여기에서 더욱 높은 온도(65 - 90°C)는 주요 부산물로서 소량의 C4-올레핀의 형성을 촉진한다. 또한, 상기 촉매 활성은 공정 온도가 증가하기 때문에 다소 감소되는 반면, 동시에 1-헥센 선택성은 예외적으로 높게 유지된다.

[0010] 반면에 WO 2009/006979 A2에서의 촉매 시스템은 낮은 공정 온도(예를 들어, 40 - 50°C)에서도 매우 잘 작동하며, 이 온화한 조건은 몇몇의 기술적 환경에서 유리할 수 있으며, 그것은 다른 경우에 더욱 높은 온도에서 공정을 운전하는데 여전히 바람직할 수 있다.

- [0011] 더 높은 온도는 발열성 에틸렌-삼량체화 반응에서의 반응 물질을 냉각시키기 위한 용매 또는 적절한 용매 성분의 증발 엔탈피를 사용가능하게 할 수 있을 것이다. 열 교환기의 표면은 이상 상황(upset condition) 하에서 왁스 또는 폴리머 형성에 의해 야기되는 파울링 효과(fouling effects)를 나타내기 쉽다는 사실 때문에, 반응 물질과 가까이 접촉하고 있는 열 교환기 표면의 통합은 이러한 공정에 덜 유리하므로 이러한 냉각 효과는 특히 유용하다.
- [0012] 지금까지 과학 및 특허 문헌에 일반적으로 개시된 선택적 에틸렌 삼량체화 촉매 및 공정은 하기의 문제들에 대처하고 있다:
- [0013] * 원하는 제품 1-핵선에 대한 낮은 선택성(부반응 채널로부터의 원하지 않는 부산물)
- [0014] * 생성물의 제한된 순도, 즉 특정 C6-컷(cut) 내의 선택성(이성질화(isomerization), 분기된 올레핀 형성 등)
- [0015] * 왁스 형성, 즉 중쇄(heavy chain), 장쇄(long chain), 고탄소수(high carbon-number) 생성물의 형성.
- [0016] * 폴리머 형성(폴리에틸렌, 분기되고/되거나 가교된 PE); 이는 상당한 생성물 수율의 감소 및 기기의 파울링을 초래한다.
- [0017] * 생성물 1kg 당 고비용을 야기하는 나쁜 회전율(turnover rates) / 촉매 활성.
- [0018] * 높은 촉매 또는 리간드 비용.
- [0019] * 나쁜 유용성 및 높은 촉매 비용을 야기하는 서로 다른 리간드 합성.
- [0020] * 활성 및 선택성 모두의 면에서, 미량의 불순물에 대한 촉매 성능의 민감성(촉매 손실/촉매 독성)
- [0021] * 기술적 환경에서 촉매 성분 취급의 어려움(촉매 복합체 합성, 전혼합(pre-mixing), 불활성화(inertization), 촉매 또는 리간드의 회수)
- [0022] * 높은 투자, 유지 및 에너지 비용을 야기하는 엄격한 반응 조건, 즉 높은 온도 및 압력.
- [0023] * 높은 공촉매/활성제 비용 및/또는 소비
- [0024] * 공촉매의 질을 변형시키기 위한 감수성(susceptibility); 이는 많은 양의 상대적으로 분명하지 않은(ill-defined) 화합물들이 활성제(예를 들어, 어떤 MAO-변형체)로서 사용되어야만 하는 경우에 흔히 있는 경우이다.
- [0025] * 온도, 압력, 체류 시간, 촉매 농도 등과 같은 공정 조건의 면에서 작업가능한 촉매 시스템의 매우 좁거나 적절하지 않은 윈도우(window)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0026] 본 발명의 목적은 종래의 단점을 극복하기 위한 촉매 조성물 및 에틸렌의 올리고머화를 위한 공정을 제공하고, 기술 공정을 위한 전례가 없는 선택성 및 충분히 높은 활성/전환빈도(turnover frequency)의 완전히 새로운 에틸렌 삼량체화 촉매 시스템을 구축하는 것이다. 게다가, 본 발명은 화학 공학적 고려사항에 의해 부과된 경제 조건의 면에서 촉매 시스템의 융통성의 향상을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0027] 본 발명은 촉매 조성물 및 에틸렌의 올리고머화를 위한 공정을 제공한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명은 높은 선택성 및 충분히 높은 활성/전환빈도(turnover frequency)의 완전히 새로운 에틸렌 삼량체화 촉매 시스템을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 Cr(acac)₃/PNPH/TEA/[N(nBu)₄]Cl-촉매 시스템을 이용한 에틸렌 삼량체화에 대한 결과를 개질제를 사용하지 않은 대조군과 비교한 그래프이다.

도 2는 시클로헥센에서 개질제 $[H_3N(iPr)]Cl$, $[HN(Et)_3]Cl$ 및 $[N(nBu)_4]Cl$ 의 영향을 나타낸 그래프이다.

도 3은 톨루엔에 용해시킨 개질제 $[H_3N(iPr)]Cl$ 의 영향을 나타낸 그래프이다.

도 4는 1-헥센 - 형성의 동역학(kinetics)에 대해 나타낸 그래프이다.

도 5는 크로뮴원 Cr(III)아세틸아세토네이트와 결합한 개질제 $[PPh_4]Cl$ 의 영향에 대한 실험에서 70°C 및 80°C에 대한 대표적인 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 시클로헥산, 1-헥센 및 톨루엔에 용해시킨 Cr(III)아세틸아세토네이트를 사용한 개질제 이소프로필암모늄-하이드로클로라이드의 영향에 대해 나타낸 그래프이다.

도 7은 개질제 HCl의 영향에 대해 나타낸 그래프이다.

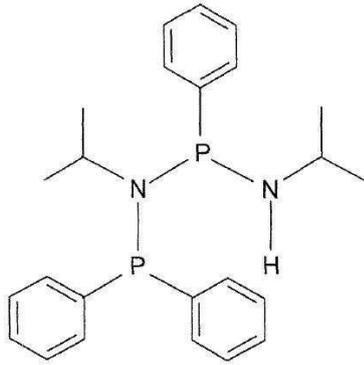
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 첫번째 목적은
- [0031] (a) 크로뮴 화합물;
- [0032] (b) 일반 구조 $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ 의 리간드;
- [0033] 여기에서 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 독립적으로 할로젠(halogen), 아미노(amino), 트리메틸실릴(trimethylsilyl), C_1-C_{10} -알킬(C_1-C_{10} -alkyl), 치환된 C_1-C_{10} -알킬, 아릴(aryl) 및 치환된 아릴로부터 선택되거나, 또는 리간드의 임의의 시클릭 유도체이고, 여기에서 상기 PNPNH-단위 중 적어도 하나의 P 또는 N 원자는 또한 고리 시스템의 원자(member)일 수 있고, 상기 고리 시스템은 치환에 의해 리간드의 하나 또는 그 이상의 성분 화합물(constitution compounds)로부터 형성되고,
- [0034] (c) 유기 또는 무기 할라이드(halide)를 포함하는 개질제(modifier); 및
- [0035] (d) 활성화제(activator) 또는 공촉매(co-catalyst)
- [0036] 를 포함하는 촉매 조성물에 의해 달성된다.
- [0037] 전제한 바와 같이, 상기 리간드의 임의의 시클릭 유도체가 사용될 수 있고, 여기에서 상기 PNPNH-단위의 적어도 하나의 P 또는 N은 고리 원자(ring member)이고, 상기 고리는 치환에 의해, 즉 구성 화합물에 대하여 (정의된 것과 같은) 두 개의 전체 기(group) R_1-R_5 또는 H 중 하나, (정의된 것과 같은) 두 개의 기 R_1-R_5 또는 (정의된 것과 같은) 전체 기 R_1-R_5 각각으로부터의 하나의 원자 또는 H, 및 (정의된 것과 같은) 다른 기 R_1-R_5 로부터의 원자 성분을 형식적으로 제거하고, 주어진 부위에 처음으로 존재하는 것과 같이 동일한 밸런스를 제공하기 위하여 성분 화합물마다 하나의 공유결합에 의해 형식적으로 만들어진 원자가-비포화된 부위(valence-unsaturated sites)를 결합시킴으로써 하나 또는 그 이상의 성분 화합물로부터 형성된다.
- [0038] 바람직하게는, 상기 크로뮴 화합물은 유기 또는 무기염, Cr(II) 또는 Cr(III)의 배위결합 복합체(coordination complexes) 및 유기금속 복합체(organometallic complexes), 바람직하게는 $CrCl_3(THF)_3$, Cr(III)아세틸 아세토네이트(Cr(III)acetyl acetonate), Cr(III) 옥타노에이트(Cr(III) octanoate), 크로뮴 헥사카르보닐(chromium hexacarbonyl), Cr(III)-2-에틸헥사노에이트(Cr(III)-2-ethylhexanoate), 벤젠(트리카르보닐)-크로뮴(benzene(tricarbonyl)-chromium) 또는 Cr(III) 클로라이드(Cr(III) chloride)로부터 선택된다.
- [0039] 만일 크로뮴 화합물을 포함하는 할로젠을 선택한다면, 이와 같은 화합물은 크로뮴 화합물 및 분자 내 상호작용만을 제공할 수 있는 이와 같은 화합물로서 할라이드를 포함하는 개질제로서 모두 작용할 수 없으며, 여기에서 개질제는 분자 내 상호작용을 제공한다. 따라서, 크로뮴 화합물과 개질제는 서로 다른 화합물이어야 한다.
- [0040] 더욱 바람직하게는, 상기 개질제는 E=N 또는 P이고, X=Cl, Br 또는 I이고, R=알킬(alkyl), 시클로알킬(cycloalkyl), 아실(acyl), 아릴(aryl), 알케닐(alkenyl), 알키닐(alkynyl)인 $[H_nE]X$, $[H_nER]X$, $[H_2ER_3]X$ 또는 $[ER_4]X$ 또는 디(di-) 유닛, 트리(tri-) 유닛 또는 다중(multi) 유닛을 가교하는 것에 상응하는 것; HX 또는 RX 형태의 암모늄염 또는 포스포늄염으로부터 선택되며, 바람직하게는 테트라페닐 포스포늄클로라이드(tetraphenyl phosphoniumchloride), 테트라에틸암모늄클로라이드-모노하이드레이트(tetraethylammoniumchloride-

monohydrate), 테트라에틸암모늄클로라이드(tetraethylammoniumchloride), 이소프로필아민-하이드로클로라이드(isopropylamine-hydrochloride), 트리에틸아민-하이드로클로라이드(triethylamine-hydrochloride), 테트라프로필암모늄 클로라이드(tetrapropylammonium chloride), 테트라-n-부틸암모늄 클로라이드(tetra-n-butylammonium chloride), 테트라에틸암모늄 브로마이드(tetraethylammonium bromide), p-톨루이딘-하이드로클로라이드(p-toluidine-hydrochloride), 디메틸디스테아릴암모늄 클로라이드(dimethyldistearylammonium chloride), (트리-n-부틸)-n-테트라데실포스포늄 클로라이드((tri-n-butyl)-n-tetradecylphosphonium chloride), 벤조일 클로라이드(benzoyl chloride) 및 아세틸 클로라이드(acetyl chloride)로부터 선택된다.

- [0041] 일반적으로, 할로겐화물(halogenide)을 방출할 수 있는 임의의 화합물이 적합한 개질제이다.
- [0042] 상기 개질제는 또한 피페리딘(piperidine)과 같은 비시클릭(non-cyclic) 및 시클릭(cyclic) 아민에 기초한 암모늄염 또는 포스포늄염으로부터 선택될 수 있다. 상기 용어 "디(di-), 트리(tri-) 또는 다중(multi) 유닛을 가교하는(bridging di-, tri- or multi unit)"은 예를 들어, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) 또는 에틸렌비스(디페닐포스핀)(ethylenebis(diphenylphosphin)) 뿐만 아니라, 트리-(tri-) 또는 다중 유닛에 대한 E=N 또는 P이고, n≥2이고, Y는 치환기 -EHR 또는 -ER₂를 연결하는 임의의 유닛(분기된 알킬, 시클로알킬, 아릴 등)인 Y(HER)_n의 형태에 따른 화합물을 포함하는 것으로 이해된다.
- [0043] 즉, 크로뮴원과 개질제를 결합하는 것은 상기에 정의된 것과 같은 E, X 및 R과 [A]=[H₄E]⁺, [H₃ER]⁺, [H₂ER₂]⁺, [HER₃]⁺, [ER₄]⁺와 함께 [A][CrX₄], [A]₂[CrX₅] 및 [A]₃[CrX₆] 형태의 암모늄-크로메이트(ammonium-chromate) 복합체 및 포스포늄-크로메이트(phosphonium-chromate) 복합체를 만들어낼 수 있다.
- [0044] 또한, 크로뮴원과 개질제를 결합하는 것은 성분:
- [0045] - Cr-염과 [H₄E]X, [H₃ER]X, [H₂ER₂]X, [HER₃]X, [ER₄]X,
- [0046] - H₃E, H₂ER, HER₂ 또는 R₃E와 함께, Cr-염과 무수 하이드로할로젠산(anhydrous hydrohalogen acid), 특히 염산(hydrochloric acid),
- [0047] - H₃E, H₂ER, HER₂ 또는 R₃E와 함께, Cr-염과 RX, 예를 들어 벤조일 클로라이드(benzoyl chloride)
- [0048]로부터의 혼합물을 만들어낼 수 있다.
- [0049] 대안적으로, 본 발명은
- [0050] (a') 크로뮴 화합물을 포함하는 할라이드;
- [0051] (b) 일반 구조 R₁R₂P-N(R₃)-P(R₄)-N(R₅)-H의 리간드;
- [0052] 여기에서, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 독립적으로 할로젠(halogen), 아미노(amino), 트리메틸실릴(trimethylsilyl), C₁-C₁₀-알킬(C₁-C₁₀-alkyl), 아릴(aryl) 및 치환된 아릴이고;
- [0053] (c') 유리 아민기를 포함하는 개질제; 및
- [0054] (d) 활성제 또는 공촉매
- [0055]를 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.
- [0056] 바람직하게는, 상기 유리 아민기를 포함하는 개질제는 1차, 2차 또는 3차 지방족(aliphatic) 또는 방향족(aromatic) 아민으로부터 선택된다. 바람직한 지방족 아민은 이소프로필아민(isopropylamine)이다.
- [0057] 상기 활성제 또는 공촉매는 트리메틸 알루미늄(trimethyl aluminium), 트리에틸 알루미늄(triethyl aluminium), 트리아이소프로필 알루미늄(triisopropyl aluminium), 트리아이소부틸 알루미늄(triisobutyl aluminium), 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(ethylaluminum sesquichloride), 디에틸알루미늄 클로라이드(diethylaluminum chloride), 에틸 알루미늄 디클로라이드(ethyl aluminium dichloride), 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane; MAO) 또는 그것들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0058] 일 구현에서, 상기 리간드/Cr의 몰비는 0.5 내지 50이고, 바람직하게는 0.8 내지 2.0이다.

- [0059] 상기 Al/Cr의 몰비는 바람직하게는 1:1 내지 1000:1, 더욱 바람직하게는 10:1 내지 200:1이다.
- [0060] 상기 개질제/Cr의 몰비는 바람직하게는 0.01 내지 100, 더욱 바람직하게는 1 내지 20이다.
- [0061] 또 다른 구현에서, 상기 Cr/할라이드의 몰비는 1:1 내지 1:20이다.
- [0062] 당업자들에게도 명백한 바와 같이, 촉매 조성물을 제공하기 위한 성분은 거의 시료 물질로서 간주되나, 상기 성분이 촉매 조성물을 형성하기 위하여 혼합되는 경우 전환될 수 있다. 이 점에 있어, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 또한 적어도 첫번째 구현에 따른 성분 (a), (b), (c) 및 (d)를 결합하고, 적어도 두번째 구현에 따른 성분 (a'), (b), (c') 및 (d)를 결합함으로써 포함가능한 것으로서 설명될 수 있다.
- [0063] 두 번째 목적은 반응기에서 에틸렌의 가스상(gas phase)에 본 발명에 따른 촉매 조성물을 노출시키고 올리고머화를 수행하는 것을 포함하는, 에틸렌의 올리고머화 공정에 의해 달성된다.
- [0064] 바람직하게는, 상기 올리고머화는 1 내지 200 바(bar), 바람직하게는 10 내지 50 바(bar)의 압력에서 수행된다.
- [0065] 또한, 바람직하게는 상기 올리고머화는 10 내지 200°C, 바람직하게는 20 내지 100°C의 온도에서 수행된다.
- [0066] 마지막으로, 상기 평균 체류 시간은 바람직하게는 10분 내지 20시간, 바람직하게는 1 내지 4시간이다.
- [0067] 놀랍게도, 첫번째 구현에서 유기 또는 무기 할라이드를 촉매 시스템 내로 도입하는 개질제는 크게 촉매 조성물의 총체적인 성능을 강화시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 이것은 아마도 할라이드 포함 개질제를 사용하여 Cr-/PNPNH-리간드/활성제-촉매의 반응을 통해 완전히 새로운 촉매 중심(catalytic centers)의 형성에 의해 달성된다.
- [0068] 본 발명의 대안적인 구현에서, 할라이드를 포함하는 크로뮴원, 예를 들어 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 또는 CrCl_3 는 유리 아민, 우선적으로 지방족 아민, 예를 들어 이소프로필아민과 결합될 수 있다. 이 결합은 "인-시츄(in-situ)" 알킬 암모늄 클로라이드 성분을 만들어내므로, 첫번째 구현의 촉매 조성물과 대략 동일하다.
- [0069] 공정 조건에 대한 운전가능성의 윈도우의 강화 외에, 본 발명은 또한 촉매 시스템의 활성에 대하여 더 나은 유통성을 제공하므로 원하는 바대로 공정 생산성에 작용한다. 매우 높은 레벨의 1-헥센 선택성을 유지하는 동안, 공정 생산성은 기술적 공정에서의 열 제거율 및 혼합율이 매우 높은 레벨의 1-헥센 선택성이 유지되도록 할 때는 언제나 증가될 수 있다. 반대로, 열 제거가 위험해지면, 촉매 시스템의 총체적인 활성은 가능한 런어웨이 상태(runaway condition)를 피하기 위하여 조정될 수 있다.
- [0070] 종래 공정들은 전체 촉매 농도를 간단하게 낮춤으로써 극도로 낮은 레벨을 유지하게 한다. 그러나, 활성제 또한 미량의 촉매 독성에 대한 포집제(scavenger)로서 작용하거나 불순물을 불활성화시키기 때문에, 이는 실제 기술적인 공정에서 거의 불가피하게 많은 막대한 양의 공촉매/활성제(예를 들어, MAO)의 첨가를 필요로 한다.
- [0071] 본 발명은 차례로 시스템의 화학적 특성에 의해 정의된 범위 내에서 임의의 원하는 공정 온도 레벨 상에서 공정 생산성, 열 방출 및 선택성을 조절하는 촉매 조성물에 관한 넓은 범위의 유통성을 제공함으로써 이러한 상충효과(tradeoffs) 및 제약을 회피한다. 이러한 유통성은 기술적 환경에서 쉽게 다뤄지고 조절될 수 있는 촉매 농도 레벨 상에서 달성된다.
- [0072] 상기 활성 촉매는 적절한 용매, 바람직하게는 톨루엔(toluene), 1-헥센(1-hexene) 또는 시클로헥산(cyclohexane)에서 크로뮴원과 리간드를 결합시킴으로써 제조되며, 여기에서 상기 크로뮴 농도는 0.001 내지 100 mmol/l, 바람직하게는 0.1과 10 mmol/l 사이이고, 리간드/Cr-비율은 0.5 내지 50 mol/mol, 바람직하게는 0.8과 2.0 mol/mol 사이이다. 상기 리간드의 바람직한 구조에 대한 예를 하기에 나타내었으며, 앞으로 PNPNH-리간드로 칭한다.



- [0073]
- [0074] 상기 공촉매, 바람직하게는 트리에틸알루미늄 또는 트리에틸알루미늄과 MAO의 임의의 혼합물을 1과 1000 mol/mol 사이의 Al/Cr-비율을 얻기 위하여 톨루엔에 용액으로서 첨가하였다. 바람직한 Al/Cr-비율은 10 내지 200 mol/mol이다.
- [0075] 0.01 내지 100 mol/mol, 바람직하게는 1 내지 20 mol/mol의 개질제/Cr-비율을 얻기 위하여 개질제를 첨가하였다.
- [0076] 용매 톨루엔은 다른 용매 또는 톨루엔(벤젠(benzene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 큐멘(cumene), 자일렌(xylenes), 메시틸렌(mesitylene) 등), 지방족 탄화수소(직쇄 및 시클릭, 예를 들어 헥산(hexane), 옥탄(octane), 시클로헥산(cyclohexane) 모두), 헥센(hexene), 헵텐(heptene), 옥텐(octene) 등과 같은 직쇄 올레핀 또는 예를 들어, 디에틸에테르(diethylether) 또는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofurane)과 같은 에테르를 제외한 방향족 탄화수소와 같은 용매의 혼합물로 대체될 수 있다. 공정의 생성물이기 때문에 가장 바람직한 것은 1-헥센이며, 용매로서 이것을 사용하는 것은 이것이 공정의 분리 유닛을 크게 단순화시키기 때문에 유리하다. 게다가, 1-헥센에서 에텐(ethene)의 용해도는 톨루엔에서보다 낮다.
- [0077] 그 후, 촉매 용액은 적절한 압력 반응기에서 1과 200 바(bar), 바람직하게는 10과 80 바(bar) 사이의 압력에서 건조 에텐의 가스상(gas phase)에 노출된다. 상기 반응기는 버블 컬럼 반응기(bubble column reactors), 교반 탱크 반응기(stirred tank reactors), 고정되거나 분산된 에틸렌-주입기가 장착된 유동식 반응기(flow reactors) 등과 같은 가스상과 액상(liquid phase) 사이에서의 충분한 접촉을 제공하는데 적합한 임의의 형태일 수 있다. 선택된 반응기 구조의 주요 과제는 특히, 매우 활성이 높은 촉매 조성물에 의해 달성된 높은 전환율에서 상 전이(phase transfer)의 한계를 회피하기 위하여 충분히 빠른 가스 질량에서 액체 질량으로의 이동을 보장하는 것이다.
- [0078] 바람직한 반응 온도는 10과 200℃ 사이이고, 가장 바람직한 온도 범위는 20 내지 100℃이다. 평균 체류 시간 및 체류 시간 분포(연속 공정의 경우)는 높은 선택성에서 충분한 전환을 달성하기 위하여 선택된다. 전형적인 평균 체류 시간은 (온도와 압력에 따라) 10분과 20시간 사이이다. 바람직한 범위는 1 내지 4시간이다.
- [0079] 요약하자면, 본 발명은 하기의 이점들을 제공한다: 높은 회전율과 선택성; 높은 재현성(reproducibility), 즉 촉매 시스템은 공정 조건에서 불순물과 변동으로부터의 방해에 대하여 안정함을 가지는 1-헥센의 생산; 1-헥센의 선택적 생산; 원치않는 부산물 없음; MAO와 같은 값비싼 공촉매는 완전히 또는 상당 부분 보다 싼 물질, 바람직하게는 트리에틸 알루미늄(triethyl aluminum)으로 대체됨; 그것들의 화학적 구조(MAO)의 상대적으로 단순한 정의 때문에 품질이 불안정한 경향이 있는 공촉매는 부분적으로 또는 완전하게 잘 정의된 화학적 종(트리에틸 알루미늄)으로 대체됨; 넓지 않은 LAO 생산 분포; 매우 우수한 폴리머 형성의 억제; 온화한 반응 조건, 그 결과 기술적 규모의 공장(technical-scale plant)을 위한 낮은 투자 비용 및 낮은 에너지 및 운전 비용; 상대적으로 단순하고, 쉬운 공정 설계를 가능하게 함; 매우 높은 C6-선택성으로 인하여 분리 순서에서 추가 정제 단계 없이 높은 생성물 순도를 얻을 수 있음; 쉽게 이용가능한 싼 크로뮴원; 기술적 환경에 의해 정의된 경계 조건을 만족시키기 위하여 촉매 시스템은 쉽게 세밀하게 조정될 수 있음; 가능한 운전 조건의 넓은 변화성(variability); 변하기 쉬운 요구에 따른 활성 및 선택성의 용이한 최적화; 및 단순하고 저렴한 촉매 제조.
- [0080] 본 발명은 촉매 활성의 향상을 우선하나, 그와 동시에, 종래에 알려져 있는 것과 같은 높은 선택성/수율을 유지하는 것을 목표로 한다. 게다가, 바람직하게는 쉽게 이용가능하고 저렴한 많은 Cr 전구체들의 거동은 개질제(modifier)를 첨가할 때 향상될 수 있다는 것을 발견하였다. 이것은 특히 Cr(acac)₃일 수 있다. 리간드와 합

계 Cr(acac)₃를 사용하는 것은 사실상 저장 수명에 제한이 없는 (농도 기울기가 없는) 실질적인 물리적 용액을 형성한다.

- [0081] 본 발명이 또 다른 이점 및 특징들을 지금 첨부된 도면을 참조하여 하기의 실시예에서 설명하며, 여기에서 도면 1 내지 7은 실시예 3 내지 9에 따른 실험에 대한 시간에 따른 에틸렌 소비를 나타내는 것이다.
- [0082] **실시예 1 : CrCl₃(THF)₃/PNPNH/TEA/[PPh₄]Cl 및 [NEt₄]Cl · H₂O - 촉매 시스템을 이용한 에틸렌의 삼량체화**
- [0083] 딥 튜브(dip tube), 써모웰(thermowell), 가스 흡입 교반기(gas entrainment stirrer), 냉각 코일(cooling coil), (모든 데이터 습득 시스템과 관련된) 온도, 압력 및 교반기 속도를 위한 조절 유닛이 장착된 300ml 압력 반응기를 건조 아르곤(dry argon)을 사용하여 비활성화시켰다. 전산화된 데이터 습득 시스템으로 시간에 따른 에틸렌의 소비를 관찰하기 위하여, 알루미늄 가압 가스 실린더에 의해 등압 에틸렌 공급기(isobaric ethene supply)를 평형으로 유지하였다.
- [0084] 실험을 수행하기 전, 미량의 물, 산소 및 산소를 함유한 불순물들을 제거하기 위하여 상기 반응기를 몇 시간 동안 감압하에서 100℃로 가열하였다.
- [0085] 촉매 제조를 위하여, 적절한 양의 PNPNH-리간드(61.4mg (Ph)₂PN(iPr)-P(Ph)-N(iPr)-H, Ph = 페닐, iPr = 이소프로필), 크로뮴 전구체(CrCl₃(THF)₃, 37.5mg) 및 개질제 테트라페닐포스포늄클로라이드(tetraphenylphosphoniumchloride)(P(Ph)₄Cl, 37.7mg)를 칭량하여 비활성 분위기 하에서 슬렌크 튜브(Schlenk tube)에 채웠다. 100ml 부피의 무수 톨루엔을 첨가하고, 상기 용액을 마그네틱 교반기를 사용하여 교반하였다. Cr-화합물 및 리간드를 용해한 후, 톨루엔(3.7ml)에 용해시킨 1.9mol/l TEA 용액의 필요한 양을 첨가하였다. 상기 용액을 즉시 반응기로 옮기고, 반응을 개시하였다.
- [0086] 선택된 부피 및 질량은 1.5 mol/mol의 리간드/Cr 비율, 70 mol/mol의 Al/Cr 비율 및 1.0 mol/mol의 P(Ph)₄Cl의 비율로 1 mmol/l의 크로뮴 농도에 해당한다.
- [0087] 이 공정에 따라서, 일련의 삼량체화 반응을 다양한 압력 및 온도 하에서 수행하였다. 게다가, 상기 개질제 [PPh₄]Cl을 일련의 2차 실험을 위하여 테트라에틸암모늄클로라이드-모노하이드레이트(tetraethylammoniumchloride-monohydrate)([NEt₄]Cl · H₂O)(18.5mg)로 바꾸었다.
- [0088] 체류시간 후, 약 100ml의 물이 채워진 유리 용기에 에틸렌 압력으로 액체를 이동시키기 위하여 액상에서의 반응을 정지하였다. 실험의 물질 밸런스를 가스 및 액체 생성물 각각의 정량화 및 GC-FID 분석을 통하여 결정하고, 에틸렌 이용(uptake) 데이터와 비교하였다.
- [0089] 측정된 데이터에 기초하여 전체적인 수율 및 선택성을 측정하였다.
- [0090] 놀랍게도, 단지 미량의 1-부텐, 1-옥텐, 1-데센 및 1-도데센과 함께 매우 높은 1-헥센의 수율이 관찰되었다. 오염되지 않고 잘 정의되어진 조건하에서의 반복 실험에서, 어떠한 식별가능한 폴리머의 형성도 관찰되지 않았다. 그 결과를 하기 표 1에 요약하였다.
- [0091] CrCl₃(THF)₃/PNPNH/TEA/[PPh₄]Cl 및 [NEt₄]Cl · H₂O - 촉매 시스템을 이용한 에틸렌 삼량체화 실험의 결과

[0092] [표 1]

온도 °C	압력 bar	체류 시간 min	개질제 /Cr mol/mol	생성물 g	C4- 수율 wt.-%	C6- 수율 wt.-%	C10- 수율 wt.-%	1-C6 in wt.-%	C6
80	30	120	0	17.0	4.8	87.2	3.6	98.0	
65	30	120	0	40.4	4.5	91.1	3.3	99.4	
80	30	120	[PPh ₄]Cl/Cr = 1	36.5	4.5	88.0	1.2	97.9	
80	50	60	[PPh ₄]Cl/Cr = 1	41.0	7.5	88.3	1.1	97.7	
65	50	90	[PPh ₄]Cl/Cr = 1	53.7	4.8	90.3	3.0	98.5	
65	30	120	[PPh ₄]Cl/Cr = 1	42.9	4.4	90.2	3.9	98.3	
50 ¹	30	120	[PPh ₄]Cl/Cr = 1	55.4	1.7	94.0	4.0	99.4	
80 ²	50	90	[NEt ₄]Cl/Cr = 1	50.3	4.6	88.1	3.6	98.0	
65	30	90	[NEt ₄]Cl/Cr = 1	48.9	4.3	92.0	0.2	99.2	
80	50	90	[NEt ₄]Cl/Cr = 5	42.6	5.4	88.0	3.8	98.5	

¹리간드/Cr = 1.75, Al/Cr = 25 ² 먼저 개질제를 TEA에 첨가

[0093]

[0094] 실시예 2 : Cr(acac)₃/PNPNH/개질제/TEA를 이용한 에틸렌 삼량체화

[0095] 실시예 1에 기재된 실험 방법에 따라, 72mg의 PNPNH - 리간드, 0.1mmol의 Cr(acac)₃, 0.3mmol의 다양한 할로게 나이드-함유 개질제 및 톨루엔에 용해시킨 1.3ml의 1.9M - TEA 용액으로부터 촉매를 제조하였다. 그 후 촉매 테스트를 50°C, 30 바(bar)에서 수행하였다. 그 결과를 개질제와 크로뮴원으로서 CrCl₃(THF)₃를 사용하지 않은 실험과 비교하여 표 2에 나타내었다.

[0096] Cr(acac)₃/PNPNH/TEA/개질제를 사용한 에틸렌 삼량체화 실험의 결과

[0097] [표 2]

온도 °C	압력 bar	체류 시간 min	개질제	생성물 g	C4- 수율 wt.-%	C6- 수율 wt.-%	C10- 수율 wt.-%	1-C6 in C6 wt.-%
50 ¹	30	120	-	55.2	2.0	92.7	5.0	99.5
50	30	40	[PPh ₄]Cl	87.8	1.2	93.0	5.3	99.5
50	30	40	[PPh ₄]Br	70.4	0.9	95.0	3.6	99.6
50	30	40	[PPh ₄]I	15.2	1.4	96.2	1.7	99.0
50	30	60	[P(n-Bu) ₃ (tetradecyl)]Cl	86.2	1.6	92.8	5.1	99.0
50	30	60	[NPr ₄]Cl	58.3	2.2	91.7	5.5	99.2
50	30	60	[NEt ₄]Br	60.3	1.1	94.8	3.6	99.1
50	30	60	[P(n-Bu) ₄]Br	56.9	1.2	93.9	4.1	99.1
50	30	60	[N(n-Bu) ₄]Br	64.5	1.2	93.8	4.0	99.1

¹ 크로뮴원으로서 CrCl₃(THF)₃

[0098]

[0099] 실시예 3 : Cr(acac)₃/PNPNH/TEA/[N(nBu)₄]Cl-촉매 시스템을 이용한 에틸렌 삼량체화

[0100] 이 실시예는 어떻게 Cr(III)아세틸아세토네이트/PNPNH/TEA-촉매 시스템의 전체 성능이 개질제 테트라-n-부틸암모늄클로라이드에 의해 크게 증가될 수 있는가를 보여준다. Cr(III)아세틸아세토네이트(간결하게 Cr(acac)₃)의 사용은 그것의 유용성 및 저렴한 가격 때문에 특히 매력적이다. 게다가, 이 크로뮴원은 톨루엔에 쉽게 용해되므로 촉매 제조 동안 전구체 - 슬러리를 처리할 필요가 없다.

[0101] 실시예 1에 기재된 실험 방법에 따라서, 69mg의 PNPNH - 리간드, 0.1mmol의 Cr(acac)₃, 0.3mmol의 [N(nBu)₄]Cl 및 톨루엔에 용해시킨 3ml의 1.9M - TEA 용액으로부터 촉매를 제조하였다. 촉매 테스트를 55°C, 30 바(bar)에서 수행하였다. 그 결과를 개질제를 사용하지 않은 대조군 실험과 비교하여 도 1에 나타내었다. GC 분석은 동적 상 이동 제한(kinetic phase transfer limitations)은 신중하게 제외되고, 98 wt.% 이상으로 전체 C6-분획 내에서 매우 높은 C6-선택성(> 92 wt.%) 및 1-헥센 선택성이 달성되기 때문에, 도 1에서의 에틸렌 소비 곡선이 직접적으로 1-헥센 생산으로 전환될 수 있다는 것을 보여준다.

[0102] 실시예 4 : 시클로헥센에서 개질제 [H₃N(iPr)]Cl, [HN(Et)₃]Cl 및 [N(nBu)₄]Cl의 영향

[0103] 이 실시예는 어떻게 1-헥센이 개질제 이소프로필아민-하이드로클로라이드(isopropylamine-hydrochloride), 트리에틸아민-하이드로클로라이드(triethylamine-hydrochloride) 및 테트라-n-부틸암모늄클로라이드(tetra-n-butylammoniumchloride)를 사용하여 용매 시클로헥산에서 높은 활성 및 선택성을 가지도록 생산될 수 있는가를 보여준다. 다시 촉매 테스트를 용매 톨루엔을 건조 시클로헥산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 1의 실험 방법에 따라 수행하였다. 69mg의 PNPNH - 리간드, 0.1mmol의 Cr(acac)₃, 0.3mmol의 개질제 및 헵탄에 용해시킨 3ml의 1.3M TEA-용액으로부터 촉매를 제조하였다. 실험 조건은 T=55°C, p=30 바(bar)로 선택하였다.

[0104] GC 분석은 C6-선택성이 > 92 wt.%이고 전체 C6-분획 내에서 1-헥센 선택성이 98 wt.% 이상이라는 것을 나타낸다. 도 2는 촉매 활성이 간단하게 적절한 개질제의 선택에 의해 원하는 레벨로 유리하게 조절될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0105] 실시예 5 : 톨루엔에 용해시킨 개질제 [H₃N(iPr)]Cl의 영향

[0106] 실시예 4에 대안적인 것으로서, 1-헥센은 또한 용매로서 톨루엔을 사용하여 이소프로필아민-하이드로클로라이드의 존재하에서, 매우 활성이 높은 촉매에 의해 높은 선택성으로 제조될 수 있다. 이 실험을 위하여, 69mg의 PNPNH - 리간드, 0.1mmol의 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 0.1mmol의 $[\text{H}_3\text{N}(\text{iPr})]\text{Cl}$ 및 톨루엔에 용해시킨 1.5ml의 1.9M TEA 용액을 100ml의 무수 톨루엔에 용해시켰다. 촉매 용액을 혼합한 후 바로, 반응을 50°C, 30 바(bar)에서 개시하였다. 재현성(reproducibility) 및 일관성(consistency)을 확인하기 위하여, 0.05mmol $[\text{H}_3\text{N}(\text{iPr})]\text{Cl}$ 및 일정한 리간드/Cr-, TEA/Cr- 및 개질제/Cr-비율을 사용하여 실험을 반복하였다. 도 3은 전체 촉매 농도를 반으로 줄이는 것이 사용된 촉매의 절대량(absolute amount)에 대하여 한층 높은 활성을 가져온다는 것을 나타낸다. 이것은 에틸렌-이용 곡선 1의 절반보다 더욱 높은 레벨을 나타내는 에틸렌-이용 곡선 2에 의해 명확해진다.

[0107] 또한, GC 분석은 에틸렌 이용 곡선이 바로 1-헥센 생성물 형성 곡선으로 전환될 수 있음을 명확하게 나타낸다. C6-선택성은 전체 C6-분획에서 99 wt.% 이상으로 1-헥센 선택성을 가지는 모든 경우에 있어서 92 wt.%보다 더 컸다.

[0108] **실시예 6 : $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 과 결합된 개질제 이소프로필아민의 영향**

[0109] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명의 유리한 효과는 또한 예를 들어, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 과 같은 할라이드-포함 크로뮴원 및 예를 들어 이소프로필아민과 같은 유리 아민(free amine)을 결합시키는 것에 의하여 얻어질 수 있다. 이 실시예를 위하여, 69mg의 PNPNH - 리간드를 0.1mmol의 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 0.2mmol의 이소프로필아민 및 100ml의 무수 톨루엔에 용해시킨 1.5ml의 1.9M TEA와 혼합하였다. 반응을 즉시 50°C, 30 바(bar) 에틸렌 압력에서 개시하였다. 에틸렌 소비와 관련된 것으로 보이는 1-헥센 - 형성의 동역학(kinetics)을 도 4에 나타내었다. GC 분석은 전체 C6-분획에서 99 wt.% 이상으로 1-헥센 선택성을 가지는 93 wt.% 이상의 C6-선택성을 나타낸다.

[0110] **실시예 7 : 크로뮴원 Cr(III)아세틸아세토네이트와 결합한 개질제 $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ 의 영향**

[0111] Cr(III)아세틸아세토네이트는 크로뮴원으로서 특히 유리하기 때문에, 다양한 공정 조건하에서 이 크로뮴 전구체를 사용하여 촉매 테스트를 하기 위하여 상당한 노력을 기울여왔다. 이 실시예를 위하여, 69mg의 PNPNH - 리간드를 0.1mmol의 $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 0.4 mmol의 $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$, 100ml 무수 톨루엔에 용해시킨 3ml의 1.9M TEA 용액과 혼합하였다. 반응을 이전 실시예에 기재된 것과 같이 개시하였다. 몇 번의 작업을 30 바(bar)의 에틸렌 압력하의 다양한 온도에서 수행하였다. 70°C 및 80°C에 대한 대표적인 결과를 도 5에 나타내었다. 부분적 열적 활성저하(thermal deactivation)때문에 80°C에서의 전체 활성은 70°C에서보다 다소 낮아진 반면, 1-헥센 선택성은 두 경우 모두에서 우수하게 유지되었다. GC에 의해 측정된 선택성 도형은 앞선 실시예에서의 것과 동일하였다.

[0112] **실시예 8 : 다양한 용매 : 시클로헥산, 1-헥센 및 톨루엔에 용해시킨 Cr(III)아세틸아세토네이트를 사용한 개질제 이소프로필아민-하이드로클로라이드의 영향**

[0113] 이 실시예는 가장 바람직한 용매 1-헥센의 사용에 관하여 설명한다. 용매로서의 1-헥센은 그것이 생성물과 동일할 뿐만 아니라 또한 도 6에 나타낸 바와 같이 높은 활성 및 선택성을 보증하기 때문에 유리하다. 시클로헥산과 마찬가지로 1-헥센은 오히려 용매로서 톨루엔보다 낫다. 이 일련의 실험을 위하여, 69mg의 PNPNH를 0.1mmol의 $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 0.3mmol의 $[\text{H}_3\text{N}(\text{iPr})]\text{Cl}$ 및 100ml의 각각의 용매에 용해시킨 3.9mmol TEA와 혼합하였다. 온도는 55°C였고, 에틸렌 압력은 30 바(bar)로 선택하였다. GC 분석은 앞선 실시예에서의와 동일한 우수한 전체 1-헥센 선택성을 나타내었다.

[0114] **실시예 9 : 개질제 HCl의 영향**

[0115] 이 실시예는 놀랍게도 무수 염산이 PNPNH-리간드/Cr/TEA-시스템을 위한 개질제로서 더욱 적합하다는 것을 증명한다. 이 일련의 실험에서, 69mg의 PNPNH - 리간드, 0.1mmol의 $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 0.3mmol의 HCl 및 톨루엔에 용해시

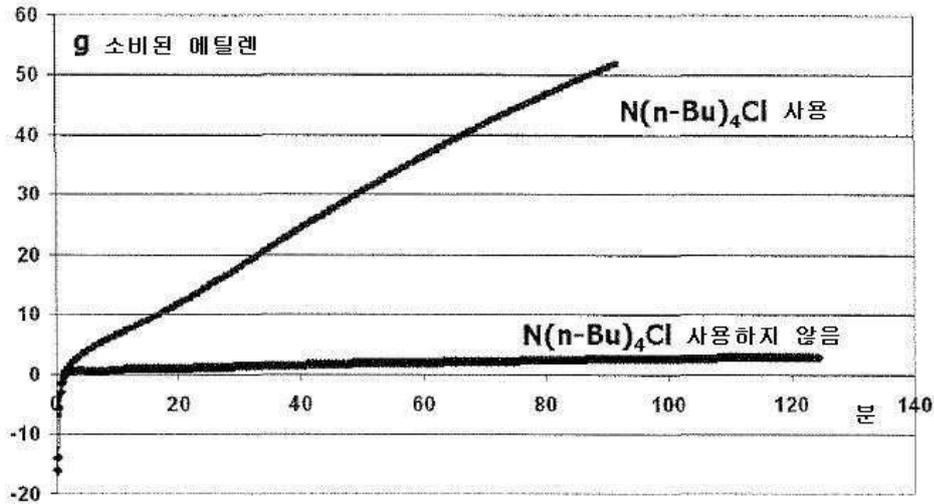
킨 3ml의 1.9M TEA 용액을 100ml의 무수 톨루엔과 혼합하였다. 상기 HCl을 디에틸에테르에 용해시킨 1M 용액으로서 첨가하였다. 반응 조건은 55°C와 30 바(bar)였다. 도 7은 이 촉매 시스템의 활성이 촉매 시스템의 구성 요소의 제조 순서에 의존하나, 앞선 실시예에서 관찰된 활성 숫자에 쉽게 도달할 수 있음을 나타낸다. 또한, 실시예 1-8의 케이스에서 매우 높은 1-헥센 선택성이 얻어졌다.

[0116]

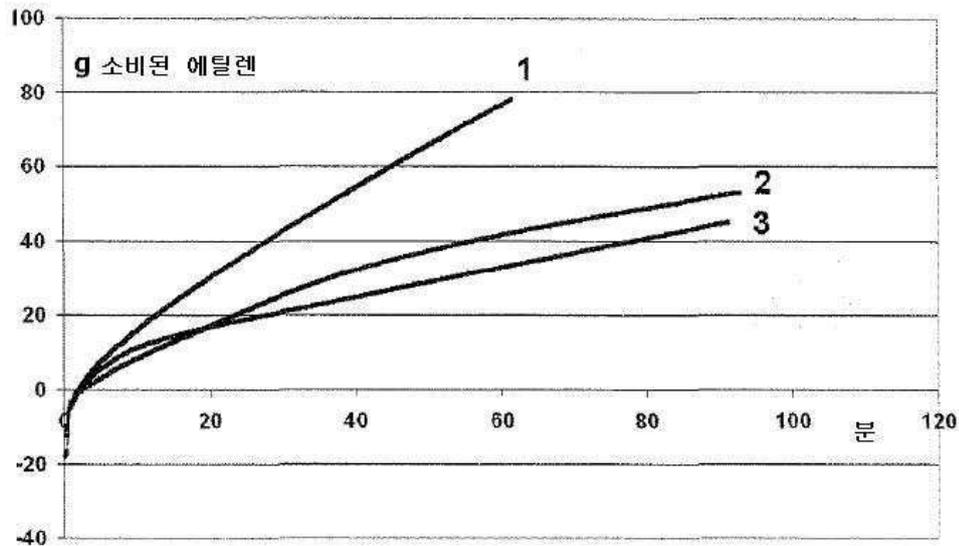
앞선 명세서, 청구항 및 도면에 기재된 특징들은 그것들의 다양한 형태로 발명을 달성하기 위한 물질, 그것들 각각 및 임의의 조합 모두일 수 있다.

도면

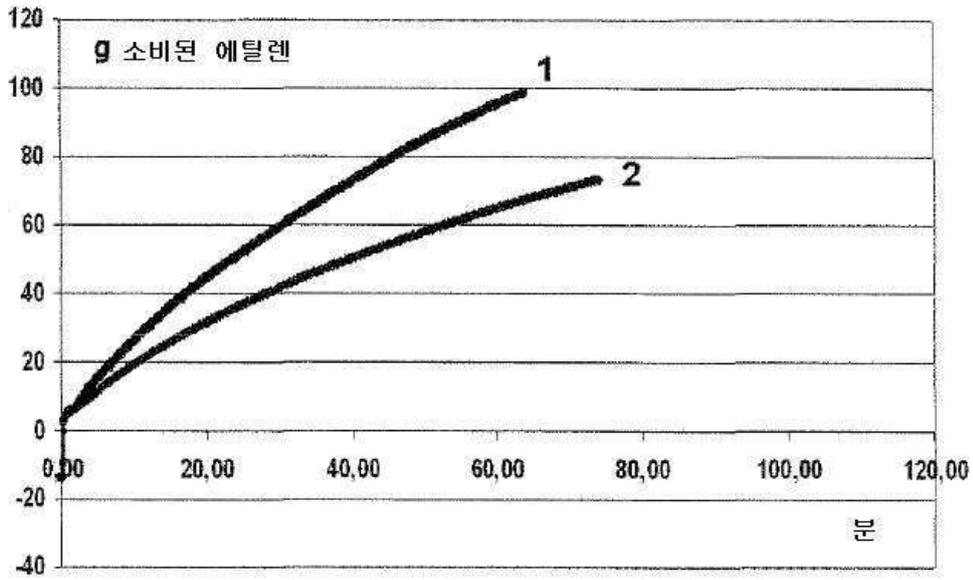
도면1



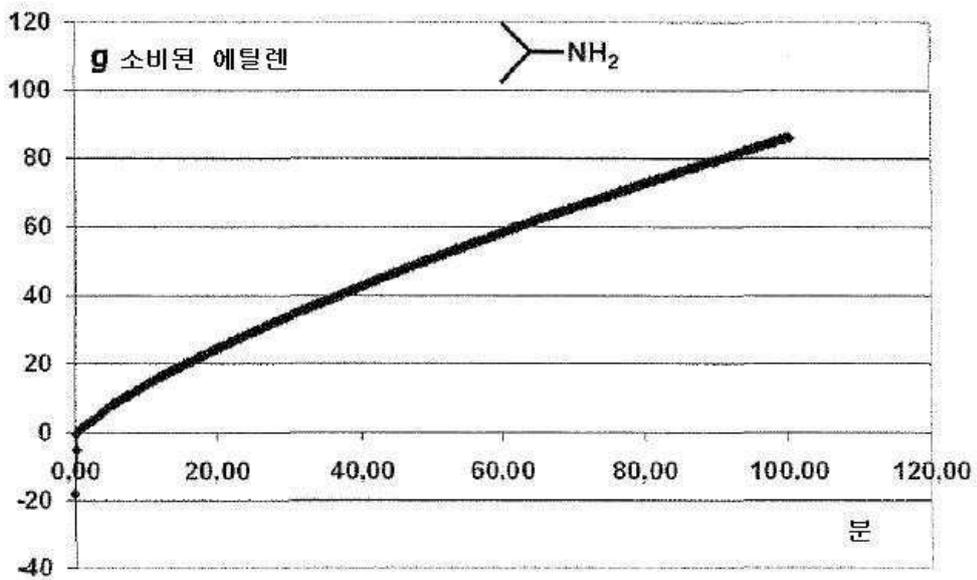
도면2



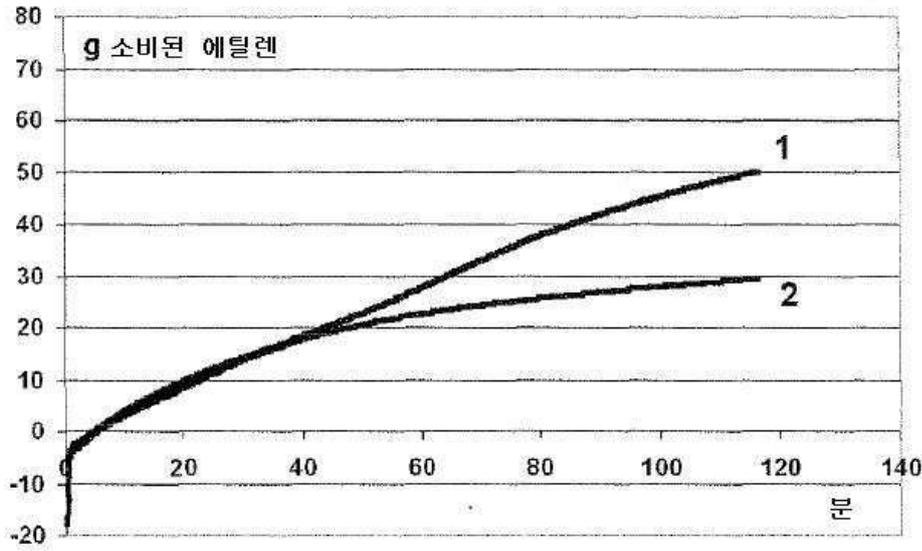
도면3



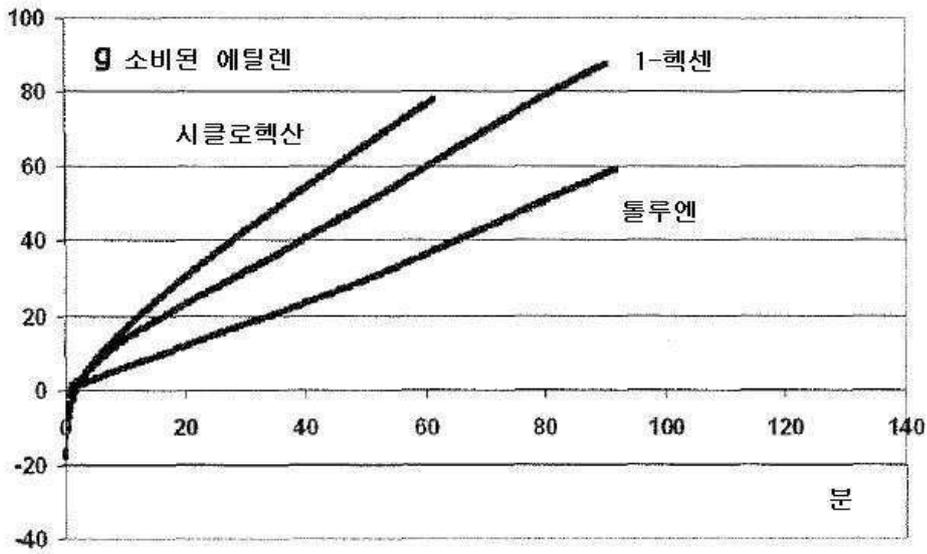
도면4



도면5



도면6



도면7

