



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0140097
(43) 공개일자 2017년12월20일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 2/10 (2006.01) B01J 23/94 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01) C07C 7/20 (2006.01)
C07C 9/12 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07C 2/10 (2013.01)
B01J 23/94 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0072299</p> <p>(22) 출원일자 2017년06월09일
심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
16173939.6 2016년06월10일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
에보닉스 테구사 게엠베하
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11</p> <p>(72) 발명자
리이커, 헬레네
독일 44227 도르트문트 페르세벡커 스트라쎄 41
스토흐니울, 귀도
독일 45721 할테른 암 제 장크트-잉베르트-스트라쎄 1아
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
양영준, 안철균</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 에텐의 초임계 모드 올리고머화

(57) 요약

본 발명은 초임계 에텐의 올리고머화에 관한 것이다. 본 발명의 본질적인 측면은 에텐과 불활성 매체가 둘 다 초임계이도록 에텐을 불활성 매체와 혼합하고 반응 조건을 설정하는 것이다. 이는 불활성 매체에서의 에텐의 용해도가 초임계 상태에서 증가하여, 액체 용매에서보다 초임계 불활성 매체에서 보다 많은 에텐이 용해되기 때문이다. 따라서, 초임계 상태에서의 공정 설계는 순수 액체 탄화수소 스트림에서의 열역학적 용해도 제한에 근거하여 가능한 것보다 에텐과 불활성 매체의 균일 혼합물에서 훨씬 높은 비율의 에텐이 사용될 수 있도록 한다. 이러한 방식으로, 공간-시간 수율이 뚜렷하게 향상된다. 보다 다량의 에텐이 반응기를 통과할 수 있으므로, 그 결과로서 액체상 공정과 비교하여 장치 용적을 더 잘 활용할 수 있게 된다. 사용되는 불활성 매체는 예를 들어 이소부탄일 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 3/008 (2013.01)

C07C 11/04 (2013.01)

C07C 11/107 (2013.01)

C07C 7/20 (2013.01)

C07C 9/12 (2013.01)

(72) 발명자

마쉬메이어, 디트리히

독일 45656 레클링하우젠 비킹스트라쎄 5 아

파이츠, 스테판

독일 45739 오에르-에르켄슈비크 올가-엑스타인-스

트라쎄 19

살렌베르크, 예르크

독일 46286 도르스텐 오펜발드스트라쎄 10

명세서

청구범위

청구항 1

에텐 및 불활성 매체를 포함하는 혼합물을 고체 촉매와 접촉시키는 에텐의 올리고머화 방법이며,
 혼합물 중의 불활성 매체의 중량비가 혼합물 중의 에텐의 중량비보다 높고,
 불활성 매체가 알칸 또는 시클로알칸이며, 여기서 알칸 또는 시클로알칸은 3개 이상 내지 7개 이하의 탄소 원자를 가지며,
 혼합물의 압력 및 온도가 혼합물 중의 에텐의 비율과 관련하여, 에텐 및 불활성 매체가 초임계 상태에 있도록 선택되는 것
 을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 혼합물이 처음에 초임계 상태로 제공되고, 그 후에 고체 촉매와 접촉하며, 여기서 초임계 상태의 혼합물의 제공이 하기 대안 a) 또는 하기 대안 b):
 a) 불활성 매체가 압력 및/또는 온도의 증가에 의해 초임계 상태로 전환되고 에텐이 초임계 불활성 매체에 계량 첨가되어 초임계 혼합물을 수득함;
 b) 불활성 매체와 에텐을 혼합하여 혼합물을 제공하고, 혼합물이 온도 및/또는 압력의 증가에 의해 초임계 상태로 전환됨
 에 따라 달성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 불활성 매체가 하기 물질: 프로판, 이소부탄, n-부탄, 이소펜탄, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2-메틸헥산, 3-메틸헥산, 메틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산 중 하나인 것을 특징으로 하는 방법

청구항 4

제3항에 있어서, 불활성 매체가 이소부탄인 경우에, 촉매와의 접촉이 시작될 때 혼합물 중의 에텐의 비율이 4 중량% 내지 30 중량%이고, 혼합물의 압력이 25×10^5 Pa 내지 100×10^5 Pa의 값으로 조정되며, 혼합물의 온도가 90 °C 내지 200 °C의 값으로 조정되고, 단 에텐과 이소부탄이 둘 다 초임계 상태인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 혼합물이 적어도 1종의 부수적인 물질과 함께 반응물 혼합물로서 제공되고, 여기서 반응물 혼합물은 촉매와의 접촉이 시작될 때 총 100 중량%가 되는 하기 조성:
 이소부탄: 70 중량% 내지 96 중량%;
 에텐: 4 중량% 내지 30 중량%;
 모든 부수적인 물질의 총합: 0 중량% 초과 내지 최대 5 중량%
 를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 총 100 중량%가 되는 하기 조성:
 이소부탄: 70 중량% 내지 96 중량%;
 에텐: 0 중량% 내지 2 중량%;

4개의 탄소 원자를 갖는 올레핀: 2.3 중량% 내지 21 중량%;
 6개의 탄소 원자를 갖는 올레핀: 0.9 중량% 내지 7.2 중량%;
 8개의 탄소 원자를 갖는 올레핀: 0.1 중량% 내지 6.3 중량%;
 10개의 탄소 원자를 갖는 올레핀: 0 중량% 내지 3 중량%;
 12개의 탄소 원자를 갖는 올레핀: 0 중량% 내지 2.7 중량%;
 모든 다른 구성성분의 총합: 0 중량% 내지 5 중량%

를 갖는 생성물 혼합물이 촉매로부터 배출되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 불활성 매체가 n-헥산인 경우에, 촉매와의 접촉이 시작될 때 혼합물 중의 에텐의 비율이 5 중량% 내지 30 중량%이고, 혼합물의 압력이 25×10^5 Pa 내지 100×10^5 Pa의 값으로 조정되며, 혼합물의 온도가 90℃ 내지 250℃의 값으로 조정되고, 단 에텐과 n-헥산이 둘 다 초임계 상태인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 고체 상태이고 적어도 2종의 성분을 포함하며, 여기서 제1 성분은 금속 및/또는 산화물 및/또는 수소화물 형태의 Ni, Cr, Fe, Ti으로부터 선택된 적어도 1종의 원소를 포함하고, 제2 성분은 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 로부터 선택된 적어도 1종의 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

하기 특징을 갖는, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법과 촉매 재생 방법의 조합:

- 올리고머화는 불활성 매체 및 에텐이 각각 초임계 상태에서 촉매와 접촉하는 올리고머화 작업으로 실시됨;
- 재생은 에텐, 수소 및 산소의 부재 하에 촉매가 액체 퍼징 매체로 퍼징되는 재생 작업으로 실시됨;
- 시간-한정 올리고머화 작업 후에 시간-한정 재생 작업이 이어지고, 이번에는 시간-한정 재생 작업 후에 시간-한정 올리고머화 작업이 이어지는 방식으로, 시간이 경과함에 따라 올리고머화 작업과 재생 작업 사이에 작업이 상호교체됨;
- 촉매는 항상 동일한 위치에 있고, 그로 인해 올리고머화 작업과 재생 작업이 둘 다 그 위치에서 발생함;
- 촉매의 위치에 설정 온도를 부여하기 위해 양의 또는 음의 열 에너지가 공급되고, 이때 촉매에서의 실제 온도는 시간- 및 공간-한정 방식으로 설정 온도와 편차가 있는 것이 전적으로 가능함;
- 재생 작업에서의 설정 온도는 올리고머화 작업에서의 설정 온도보다 낮음;
- 촉매 위치에서의 압력은 올리고머화 작업에서보다 재생 작업에서 더 낮음.

청구항 10

제9항에 있어서, 사용되는 퍼징 매체와 불활성 매체가 동일한 물질이며, 단 이 물질이 올리고머화 작업에서는 초임계 상태이고 재생 작업에서는 액체 상태인 조합.

청구항 11

제10항에 있어서, 사용되는 퍼징 매체 및 불활성 매체가 이소부탄이고, 올리고머화 작업에서의 압력이 45×10^5 Pa 내지 55×10^5 Pa의 값으로 조정되고, 올리고머화 작업에서의 온도가 125℃ 내지 155℃의 값으로 조정되며, 압력 및 온도가 재생 작업에서 강하되며, 즉 25×10^5 Pa 내지 35×10^5 Pa의 압력 및 105℃ 내지 125℃의 온도로 강하되는 것을 특징으로 하는 조합.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초임계 에텐의 올리고머화에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 탄화수소는 탄소와 수소만으로 이루어진 화학적 화합물이다. 알켄 (동의어: 올레핀)은 분자 내에 1개의 C=C 이중 결합을 갖는 탄화수소이다. 반면에, 알칸 (동의어: 파라핀)은 단일 결합만을 갖는 탄화수소이다. 그에 따라 알칸을 또한 포화되었다고도 한다.
- [0003] 유기 화학에서, 탄화수소는 일반적으로 그것이 분자 당 갖는 탄소 원자 개수에 따라 표기되어, 물질의 각각의 부류 앞에 접두사 C_n이 붙는다. "n"은 분자 내 각각의 탄소 원자 개수이다. 따라서, C₄ 올레핀은 4개의 탄소 원자를 갖는 알켄 부류의 물질이다. C₈ 올레핀은 상응하게 분자 당 8개의 탄소 원자를 갖는다. 접두사 C_{n+}가 하기에 사용되면, 이는 분자 당 n개 초과인 탄소 원자를 갖는 물질의 부류를 말한다. 따라서, C₄₊ 올레핀은 적어도 5개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0004] 가장 단순한 올레핀은 에텐 (에틸렌)이다. 이것은 2개의 탄소 원자를 갖는다. 에텐은 중요한 기초 원료 화학 물질이므로 다량으로 제조된다. 이는 보통 나프타 분해법에 의해 실시된다. 또한, 천연 가스의 구성성분인 에탄의 탈수소화에 의해 수득될 수 있다. 천연 가스의 새로운 공급원이 계속해서 개발되고 있고 석유 회수는 감소하고 있기 때문에, 천연 가스에 기반한 에텐의 비율이 꾸준히 증가하고 있다. 에텐의 물리적 특성 및 그의 제법이 문헌 [Zimmermann, Heinz and Walzl, Roland: Ethylene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2009)]에 기재되어 있다.
- [0005] 올리고머화는 올리고머라 불리는, 상응하는 장쇄 탄화수소를 형성하는 탄화수소끼리의 반응을 의미하는 것으로 이해된다. 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 올레핀은 매우 용이하게 올리고머화될 수 있다.
- [0006] 따라서, 예를 들어, 6개의 탄소 원자를 갖는 올레핀 (헥센)은 3개의 탄소 원자를 갖는 2개의 올레핀의 올리고머화에 의해 형성될 수 있다. 두 분자의 서로와의 올리고머화는 또한 이량체화라고도 불린다. 그에 반해, 3개의 탄소 원자를 갖는 3개의 올레핀이 서로 연결된다면 (삼량체화), 그 결과는 9개의 탄소 원자를 갖는 올레핀이다. n-부텐, 즉 4개의 탄소 원자를 갖는 올레핀이 올리고머화에 적용된다면, 그 결과는 본질적으로 8개의 탄소 원자를 갖는 올레핀 (보다 구체적으로는 디부텐), 및 추가적으로 12개의 탄소 원자를 갖는 올레핀 (C₁₂ 올레핀, "트리부텐"), 및 약간의, 12개 초과인 탄소 원자를 갖는 올레핀 (C₁₂₊ 올레핀)이다.
- [0007] 탄소 원자 개수 및 소위 분지도에 따라, 올리고머는 가소제 에스테르 또는 세제의 제조를 위해 또는 연료 첨가제로서 사용된다:
- [0008] Friedlander, Ward, Obenaus, Nierlich, Neumeister: Make plasticizer olefins via n-butene dimerization. Hydrocarbon Processing, February 1986, pages 31 to 33.
- [0009] F. Nierlich: Oligomerize for better gasoline. Hydrocarbon Processing, February 1992, pages 45 to 46.
- [0010] 에텐의 올리고머화는 촉매의 사용이 있어야지만 산업적으로 실시가능해진다. 에텐의 올리고머화를 위한 산업 공정은 대략 균일 촉매 공정 및 불균일 촉매 공정으로 나눌 수 있다.
- [0011] 균일 촉매 공정에서는, 촉매가 반응 혼합물에 용해된다. 반응은 액체상에서 실시되고, 이 액체상에는 용해된 촉매가 또한 존재한다. 균일 촉매작용의 장점은 반응의 고 효율이고; 단점은 용해된 촉매가 비용이 많이 드는 수고스러운 방식으로 반응 혼합물로부터 분리되어야 한다는 것이다. 촉매가 매우 저가이고 (예를 들어, 트리에틸알루미늄) 촉매 잔류물이 올리고머화물을 허용할 수 없게 오염시키지 않는다면, 제거하는 것을 생략할 수 있다. 에텐의 균일 촉매 올리고머화의 예가 WO2005/123633 및 US2013/0066128에 의해 개시되었다.
- [0012] 불균일 촉매 공정에서는, 촉매가 반응기에서 고체 상태로 존재한다. 반응기를 통해 유동하는 에텐은 고체 촉매와 접촉하게 된다. 올리고머화물은 반응기로부터 배출되고 고체 촉매는 반응기에 남아있다. 불균일 촉매 공정의 장점은 촉매의 비용이 많이 들고 수고스러운 제거가 생략되고 반응 생성물이 촉매의 분해 생성물에 의해 오염되지 않는다는 것이다. 단점은 시간이 경과할수록 촉매가 불활성화되는 것인데, 특히 폴리에틸렌이 촉매 상에 침전되고 촉매 활성 자리를 차단한다. 따라서, 촉매의 사용 기간이 제한적이다. 불활성화된 촉매는 교체되거나 또는 재생되어야 한다.

- [0013] 불균일 올리고머화는 액체상 또는 기체상에서 실시될 수 있다. 액체상 올리고머화는 반응 혼합물이 보다 높은 밀도를 가지므로 장치 용적이 보다 효율적으로 활용된다는 장점을 갖는다. 에텐의 기체상 올리고머화의 장점은 보다 낮은 압력이고, 이는 장치에 비용이 덜 들게 하고 그의 제어를 용이하게 한다.
- [0014] 또한, 초임계 상태에서 에텐을 올리고머화하는 첫번째 접근법이 존재한다:
- [0015] W01995/14647A1은 고정층 촉매에 의해 비분지형 C_2 내지 C_6 올레핀을 이량체, 삼량체 및 사량체로 올리고머화하는 방법을 청구하고, 여기서 올리고머화는 사용된 올레핀의 초임계 온도 및 초임계 압력에 있는 반응 대역에서 수행되고, 반응 대역에서 초임계 상태에 있지 않은 추가 용매는 사용되지 않는다. 사용되는 촉매는 이산화티타늄, 산화알루미늄, 산화니켈 및 이산화규소, 및 또한 제법으로부터 유래된 알칼리 금속 산화물을 포함한다. 이러한 촉매는 부텐/부탄 혼합물 중의 부텐의 올리고머화에 대하여 우수한 적합성을 갖는다고 언급되었다. 그러나, 에텐의 올리고머화에 대한 적합성은 W01995/14647A1에서 논의되지 않았다. 사용되는 용매에 관한 구체적인 세부사항 (물질, 농도, 열역학적 상태)은 결여되어 있다. 상기 공보의 내용은 반응 설계보다 고정층 촉매의 제조를 좀더 강조하였다.
- [0016] W02010/117539A2에는 고도로 오염된 공급물 혼합물에서 발생하는 에텐의 올리고머화 방법이 개시되어 있다. 공급물 혼합물은 유체-촉매 나프타 분해시설 (FCC)로부터 기원하는 것으로, 이것은 주요 구성성분으로서 메탄 및/또는 에탄, 다량의 수소 및 질소, 및 불순물로서 일산화탄소, 이산화탄소 및 황화수소를 포함한다. 순수 에텐의 임계 압력을 초과하는 압력에서 수행될 수 있다는 것이 지나가는 말로 언급되었지만; 에텐의 임계 온도에 관한 구체적인 세부사항은 전혀 제공되지 않았다. 반응은 본질적으로 기체상에서 진행된다고 언급되었다. W02010/117539A2의 명시된 목적은 오염된 에텐-함유 오프가스를 디젤 또는 가솔린 풀에 첨가될 수 있는 액체 연료로 전환시키는 것이다. 연료의 발열량이 그 안에 존재하는 탄화수소의 탄소 원자 개수와 함께 상승하므로, 이러한 공정은 장래 올리고머를 제조하는 방향으로 최적화하는 것이 타당하다. 사실, W02010/117539A2에 기재된 올리고머화물은 10개 이상의 탄소 원자를 갖는 올레핀을 다량 함유한다.
- [0017] 그에 반해, 에텐으로부터 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 올레핀을 제조하도록 최적화된 공정은 본 출원의 우선 일까지 아직 공개되지 않은 일부 출원에 서술된 것들이다. 상기 출원에서, 에텐은 적어도 1종의 불활성 용매의 존재 하에 올리고머화된다. 예를 들어, US 15/000,807 또는 EP 16151490.6에서는 n-헥산이 용매로서 사용되었고, 반면에 US 15/000,837 또는 EP 15151624.2에서는 프로판 또는 이소부탄이 용매로서 바람직한 것이었다. 모든 경우에, 에텐과 용매는 둘 다 액체 상태이다.
- [0018] 또한, 에텐 올리고머화에 사용된 고체 촉매의 동일 반응계 재생이 기재되어 있는, 유럽 출원 16158044.4 또는 US 15/056,147은 현재 아직 공개되지 않았다. 재생은 올리고머화 작업에서 에텐을 위한 용매로서 작용한 액체 퍼징 매체를 이용하여 실시된다. 제안된 퍼징 매체 또는 용매는 프로판, 이소부탄, 펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 시클로헥산, 헵탄 또는 시클로헵탄이다. 올리고머화 작업과 재생 작업 모두에서, 용매 또는 퍼징 매체는 액체 상태이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 상기 선행기술과 관련하여, 본 발명의 바탕이 되는 과제는 공간-시간 수율의 뚜렷한 상승을 가능하게 하는 에텐의 올리고머화 방법을 특정하는 것이다. 또한, 에텐의 이량체, 삼량체 및 사량체에 대한 높은 선택성이 달성되어야 한다. 그에 반해 10개 이상의 탄소 원자를 갖는 올레핀 (C_{10+} 올레핀)은 거의 형성되지 않아야 한다. 추가적으로, 방법은 효율적이어야 하고; 보다 구체적으로는 장치 용적이 가능한 최상의 정도로 활용되어야 한다. 추가로 중요한 목적은 촉매의 사용 기간을 연장시키는 것이다.
- [0020] 이러한 과제는 에텐의 올리고머화가 불활성 매체의 존재 하에 수행되고, 여기서 불활성 매체와 에텐 둘 다 초임계 상태인 불균일 촉매 공정에 의해 해결된다. 불활성 매체는 3개 이상 내지 7개 이하의 탄소 원자를 갖는 알칸 또는 시클로알칸이다. 에텐 및 불활성 매체로부터 형성된 혼합물의 압력 및 온도를 혼합물 중의 에텐의 비율과 관련하여, 에텐 및 불활성 매체가 초임계 상태에 있도록 선택하는 것이 중요하다. 마지막으로, 혼합물 중의 불활성 매체의 중량비는 혼합물 중의 에텐의 중량비보다 높게 선택되어야 한다.
- [0021] 이에 상응하는 방법이 본 발명의 대상이고, 청구항 제1항에 서술되었다.
- [0022] 본 발명의 본질적인 측면은 에텐과 불활성 매체가 둘 다 초임계이도록 에텐을 불활성 매체와 혼합하고 반응 조

건을 설정하는 것이다. 이는 불활성 매체에서의 에텐의 용해도가 초임계 상태에서 증가하여, 액체 용매에서보다 초임계 불활성 매체에서 보다 많은 에텐이 용해되기 때문이다. 따라서, 초임계 상태에서의 공정 설계는 순수 액체 탄화수소 스트림에서의 열역학적 용해도 제한에 근거하여 가능한 것보다 에텐과 불활성 매체의 균일 혼합물에서 훨씬 높은 비율의 에텐이 사용될 수 있도록 한다. 이러한 방식으로, 공간-시간 수율이 뚜렷하게 향상된다. 보다 다량의 에텐이 반응기를 통과할 수 있으므로, 그 결과로서 액체상 공정과 비교하여 장치 용적을 더 잘 활용할 수 있게 된다.

[0023] 이와 관련해서, 엄밀히 말하면, 초임계 상태에서는 용액이 존재하지 않고; 대신에 혼합물 내에 2개의 공존하는 초임계상, 즉 에텐의 것과 불활성 매체의 것이 존재한다는 것을 주목해야 한다. 그러나, 혼합물 중의 불활성 매체의 중량비가 에텐의 중량비보다 높으므로, 불활성 매체가 액체상 공정에서의 용매와 유사하게 작용한다. 이와 관련하여, 초임계 불활성 매체에서의 초임계 에텐의 "용해도"와 액체 용매에서의 액체 에텐의 용해도 사이에 대비를 이루는 것이 또한 가능하다.

[0024] 초임계 불활성 매체에서의 용해도는 에텐 뿐만 아니라, 반응의 원치않는 부산물, 예를 들어 폴리에틸렌도 증가한다. 폴리에틸렌은 촉매와 장치 상에 왁스질 침전물을 형성하여, 촉매의 활성을 감소시키고 장치를 폐색시킴으로 바람직하지 않다. 폴리에틸렌은 3 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 초임계 알칸 또는 시클로알칸에서 우수한 용해도를 가지므로, 불활성 매체에 의해 효과적으로 세척되고 촉매와 장치가 깨끗하게 유지된다. 그에 따른 촉매 사용 기간의 연장이 실험에 의해 입증된다.

[0025] 3 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 알칸 또는 시클로알칸이 본원에 기재된 공정에서 불활성 매체로서 사용되는 사실에 대한 물리적인 이유는 이들 물질이 에텐과의 혼합물에서 합리적인 비용과 수고스러움으로 초임계 상태가 될 수 있고; 필요한 온도 및 압력이 너무 높지 않으며: 언급된 순수 성분에 대한 임계 압력이 n-헵탄에 대한 27.4×10^5 Pa 내지 에텐에 대한 50.4×10^5 Pa 사이에서 달라지기 때문이다. 임계 온도는 에텐에 대한 9.2°C 내지 시클로헵탄에 대한 331°C 사이에 있다. 따라서, 낮은 물질량을 갖는 불활성 매체가 보다 낮은 임계 온도를 가지며 그에 따라 임계 공정 파라미터가 낮은 에너지 소비량으로 실시가능하기 때문에, 이들이 특정 옵션이 된다. 따라서, 에텐과 불활성 매체의 혼합물을 전체 반응 기간에 걸쳐서 초임계 상태에서 유지하는 것이 보다 단순해진다. 그 이유는 반응기에 여전히 존재하는 동안에 이들 두 성분 중 어느 하나가 임계 상태에서 빠져나와 액체상 또는 기체상을 형성하는 것을 방지할 필요가 있기 때문이다.

[0026] 또한, 에텐과 C_3 - 내지 C_7 -알칸 또는 시클로알칸의 혼합물에 대하여 이들이 불균일 촉매와 접촉하기 전에 초임계 상태를 제공하는 것이 단순하다. 여기에는 2가지 옵션이 존재한다:

[0027] a) 불활성 매체가 압력 및/또는 온도의 증가에 의해 초임계 상태로 전환되고 에텐이 초임계 불활성 매체에 계량 첨가되어 초임계 혼합물을 수득함;

[0028] b) 불활성 매체와 에텐을 혼합하여 혼합물을 제공하고, 혼합물이 온도 및/또는 압력의 증가에 의해 초임계 상태로 전환됨.

[0029] 이들 두 대안은 모두 공정 기술의 측면에서 실행이 용이하다.

[0030] 화학의 관점에서, 알칸 및 시클로알칸은 에텐과 비교하여 실질적으로 무반응성을 보이고 올리고머화에 참여하지 않기 때문에, 이들이 이상적인 불활성 매체이다. 이들은 반응에서 불활성이다. 게다가, 이들은 촉매를 임의의 유의한 정도로 불활성화시키지 않는다.

[0031] 에텐 및 불활성 매체를 제외한 추가 물질, 예를 들어 제조 공정으로부터의 생성 잔류물이 올리고머화에 존재한다면, 이러한 부수적인 물질은 당연히 반응에 참여하지 않기 때문에, 반응 혼합물에서 액체상 또는 기체상을 형성할 가능성이 꽤 있을 수 있다. 반응의 생성물, 즉 에텐의 올리고머도 또한 액체상 또는 기체상을 형성할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이들은 초임계 불활성 매체에 의해 반응기로부터 방출된다. 이러한 부수적인 물질은 또한 선택된 반응 조건 하에서 초임계라 하더라도, 무해하다.

[0032] 궁극적으로는 단지 에텐과 불활성 매체로 이루어진 혼합물이 초임계일 필요가 있다. 혼합물의 초임계 상태의 한계가 압력, 온도 및 에텐 대 불활성 매체의 비에 의해 한정되므로, 압력 및 온도는 혼합물 중의 에텐의 비율과 관련하여, 에텐 및 불활성 매체가 초임계 상태로 남아있도록 조정되어야 한다.

[0033] 반응 혼합물이 3 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 2종 이상의 알칸 및/또는 시클로알칸을 포함한다면, 이들 물질 중 적어도 1종이 선택된 조건 하에서 초임계이고 그에 따라 불활성 매체로서 작용하는 것으로 충분하다.

- [0034] 본원에 특정된 에텐과 불활성 매체의 혼합물의 열역학적 특성은 상업적 시뮬레이션 소프트웨어를 이용하여 순수 물질에 대하여 입수가 가능한 물리적 데이터에 근거하여 결정될 수 있다. 반응 조건의 결정을 위해, 아스펜 테크놀로지, 인크.(Aspen Technology, Inc.)의 아스펜 프로퍼티스(Aspen Properties) V7.3 시뮬레이션 소프트웨어를 여기서 사용하였고; 순수 물질의 열역학적 특성은 DIPPR 데이터베이스의 출시에 근거하여 (2010년 1월), PURE25를 갖는 APV73 데이터베이스로부터 얻는다.
- [0035] 불활성 매체의 좁은 선택 범위에는 하기 물질이 있다: 프로판, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, n-헵탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2-메틸헥산, 3-메틸헥산, 메틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산. 불활성 매체로서 이들 물질 중 어느 1종을 사용하는 것으로 충분하고; 또한 이들 물질 중 2종 이상을 혼합하는 것도 가능하다. 그러나, 불활성 매체로서 이들 물질 중 정확하게 1종만을 사용하는 것이 바람직한데, 그 이유는 에텐과 불활성 매체의 2원 혼합물의 열역학적 특성을 결정하는 것이 보다 용이하게 가능하기 때문이다.
- [0036] 사용되는 불활성 매체가 단독의 이소부탄이라면, 촉매와의 접촉이 시작될 때 혼합물 중의 에텐의 비율이 4 중량% 내지 30 중량%여야 하고, 혼합물의 압력이 25×10^5 Pa 내지 100×10^5 Pa이어야 하며, 혼합물의 온도가 90℃ 내지 200℃의 값으로 조정되어야 한다. 상기 3개의 파라미터는 명백히 특정된 범위로부터 독립적으로 선택될 수 없지만, 단 항상 에텐과 이소부탄이 둘 다 초임계 상태이다. 상기 조건을 충족시키는 삼중 값이 시뮬레이션 소프트웨어에 의해 확인된다.
- [0037] 에텐 및 불활성 매체를 제외한, 올리고머화에 존재하는 부수적인 물질이 적을수록, 에텐 및 불활성 매체의 초임계 상태를 보장하는 것이 단순해진다. 공정에 사용되는 에텐은 불순물 또는 부수적인 물질이 매우 실질적으로 존재하지 않아야 한다. "중합체 등급" 순도의 시판되는 에텐을 사용하는 것이 바람직하고; 이것은 전형적으로 99.9% 초과 순도를 갖는다.
- [0038] 에텐과 불활성 매체의 혼합물이 공정을 위한 반응물 혼합물로서 적어도 1종의 부수적인 물질과 함께 사용된다면, 반응물 혼합물은 촉매와의 접촉이 시작될 때 총 100 중량%가 되는 하기 조성을 가져야 한다:
- [0039] 이소부탄: 70 중량% 내지 96 중량%;
- [0040] 에텐: 4 중량% 내지 30 중량%;
- [0041] 모든 부수적인 물질의 총합: 0 중량% 초과 내지 최대 5 중량%.
- [0042] 모든 부수적인 물질의 총합은 반응물 혼합물과 촉매의 접촉이 시작될 때 존재하는, 이소부탄 및 에텐을 제외한 모든 물질을 포함한다.
- [0043] 본원에 특정된 반응물 혼합물이 W02010/117539A2에서 사용된 공급물과 비교하여 매우 깨끗하다는 것은 관련 분야의 전문가에게 자명할 것이다. 이는 생성물의 조성 및 공정의 격렬함에 대하여 유리한 영향을 미친다.
- [0044] 접촉과 함께 시작되는 올리고머화의 결과로서, 촉매로부터 배출되는 생성물 혼합물의 조성은 반응물 혼합물의 조성보다 훨씬 더 복잡하다.
- [0045] 이소부탄: 70 중량% 내지 96 중량%;
- [0046] 에텐: 0 중량% 내지 2 중량%;
- [0047] 4개의 탄소 원자를 갖는 올레핀: 2.3 중량% 내지 21 중량%;
- [0048] 6개의 탄소 원자를 갖는 올레핀: 0.9 중량% 내지 7.2 중량%;
- [0049] 8개의 탄소 원자를 갖는 올레핀: 0.1 중량% 내지 6.3 중량%;
- [0050] 10개의 탄소 원자를 갖는 올레핀: 0 중량% 내지 3 중량%;
- [0051] 12개의 탄소 원자를 갖는 올레핀: 0 중량% 내지 2.7 중량%;
- [0052] 모든 다른 구성성분의 총합: 0 중량% 내지 5 중량%.
- [0053] 상기 사양에 따른 생성물 혼합물의 모든 구성성분이 총 100 중량%가 된다는 것은 자명할 것이다.
- [0054] 이때 에텐의 이량체, 삼량체 및 사량체가 주로 형성되면서, 10개 이상의 탄소 원자를 갖는 고급 올리고머에 대한 반응의 선택성이 낮다는 것은 전문가에게 자명할 것이다. 따라서, 생성물 혼합물은 W02010/117539A2에서 형

성된 올리고머화물과 뚜렷하게 상이하다.

- [0055] 이소부탄과 마찬가지로, n-헥산도 불활성 매체로서 우수한 적합성을 갖는다. n-헥산의 열역학적 특성 때문에, 혼합물 중의 에텐의 비율은 촉매와의 접촉이 시작될 때 5 중량% 내지 30 중량%여야 하고, 혼합물의 압력은 25×10^5 Pa 내지 100×10^5 Pa의 값으로 조정되어야 하며, 혼합물의 온도는 90℃ 내지 250℃여야 하고, 단 이 경우에도 에텐과 n-헥산은 둘 다 초임계 상태이다.
- [0056] 본원에 제시된 에텐의 초임계 모드 올리고머화 방법은 불균일 촉매된다. 따라서, 사용되는 촉매는 고체 상태이다. 적합한 촉매는 적어도 2종의 성분을 포함하고, 여기서 제1 성분은 금속 및/또는 산화물 및/또는 수소화물 형태의 Ni, Cr, Fe, Ti으로부터 선택된 적어도 1종의 원소를 포함하고, 제2 성분은 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 로부터 선택된 적어도 1종의 금속 산화물을 포함한다. 이러한 종류의 촉매의 예는 US2581228로부터 공지되었다. WO1995/14647A1에는 또한 적합한 고정층 촉매의 제법이 기재되어 있지만, 에텐 올리고머화에 대한 이러한 촉매의 적합성은 상기 문헌으로부터 자명하지 않다.
- [0057] 촉매를 불활성화시키는 물질이 양호한 용해도를 갖는 초임계 불활성 매체의 사용에도 불구하고, 촉매의 사용 기간은 제한적이다. 점진적으로 불활성화된 촉매를 다시 충분히 사용가능하도록 만들기 위한 재생이 가능하다. 재생은 촉매 상의 침적물을 제거하기 위해 액체여야 하는 퍼징 매체로 촉매를 퍼징함으로써 실시된다. 재생은 동일 반응계에서, 즉 반응기에서 실시될 수 있다. 이 경우에 촉매는 재생을 위해 제거될 필요가 없어, 작업 비용을 뚜렷하게 절감시킨다. 따라서, 올리고머화 작업과 재생 작업이 순환 교호된다.
- [0058] 따라서, 본 발명은 또한 하기 특징을 갖는, 본원에 기재된 에텐의 초임계 모드 올리고머화 방법과 올리고머화에 사용된 촉매의 재생 방법의 조합을 제공한다:
- [0059] a) 올리고머화는 불활성 매체 및 에텐이 각각 초임계 상태에서 촉매와 접촉하는 올리고머화 작업으로 실시됨;
- [0060] b) 재생은 에텐, 수소 및 산소의 부재 하에 촉매가 액체 퍼징 매체로 퍼징되는 재생 작업으로 실시됨;
- [0061] c) 시간-한정 올리고머화 작업 후에 시간-한정 재생 작업이 이어지고, 이번에는 시간-한정 재생 작업 후에 시간-한정 올리고머화 작업이 이어지는 방식으로, 시간이 경과함에 따라 올리고머화 작업과 재생 작업 사이에 작업이 상호교체됨;
- [0062] d) 촉매는 항상 동일한 위치에 있고, 그로 인해 올리고머화 작업과 재생 작업이 둘 다 그 위치에서 발생함;
- [0063] e) 촉매의 위치에 설정 온도를 부여하기 위해 양의 또는 음의 열 에너지가 공급되고, 이때 촉매에서의 실제 온도는 시간- 및 공간-한정 방식으로 설정 온도와 편차가 있는 것이 전적으로 가능함;
- [0064] f) 재생 작업에서의 설정 온도는 올리고머화 작업에서의 설정 온도보다 낮음;
- [0065] g) 촉매 위치에서의 압력은 올리고머화 작업에서보다 재생 작업에서 더 낮음.
- [0066] 상기 조합의 특히 바람직한 전개에서, 사용되는 퍼징 매체와 불활성 매체는 동일한 물질이며, 단 이 물질은 올리고머화 작업에서는 초임계 상태이고 재생 작업에서는 액체 상태이다. 이는 놀랍게도, 본원에서 적합한 불활성 매체로서 기재된 물질이 또한 퍼징 매체로도 적합하다는 것이 밝혀졌기 때문이다. 따라서, 올리고머화 작업과 재생 작업 사이의 상호교체를 위해, 단지 에텐 공급을 중단시킬 필요가 있고, 초임계 불활성 매체의 액체 퍼징 매체로의 전환을 위해 압력 및 온도를 강하시킬 필요가 있다. 따라서, 상호교체 작업은 매우 신속하고 자동화될 수 있다.
- [0067] 사용되는 퍼징 매체 및 불활성 매체가 이소부탄이라면, 올리고머화 작업에서의 압력은 45×10^5 Pa 내지 55×10^5 Pa의 값으로 조정되고, 올리고머화 작업에서의 온도는 125℃ 내지 155℃의 값으로 조정되며, 압력 및 온도는 재생 작업에서 단순히 강하되며, 즉 25×10^5 Pa 내지 35×10^5 Pa의 압력 및 105℃ 내지 125℃의 온도로 강하된다.
- [0068] 이러한 방식으로, 촉매는 저 비용으로 덜 수고스럽게 신속히 재생될 수 있다. 부양성 산업 생산에서 중단 기간은 엄청난 비용 발생 요인이 되므로, 본원에 기재된 올리고머화와 재생의 조합은 경제적으로 매우 실용성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0069] 방법은 이제 실시예를 참조하여 상세히 설명될 것이다. 상응하는 그래프는 하기를 도시한다:

- 도 1: 초임계 조건 하의 에틸렌 올리고머화 (실시예 1)
- 도 2: 초임계 조건 하의 에틸렌 올리고머화로부터의 생성물 분포 (실시예 1)
- 도 3: 교호되는 초임계 조건 하의 에틸렌 올리고머화 및 액체 이소부탄에 의한 동일 반응계 재생 (실시예 2)
- 도 4: 교호되는 초임계 조건 하의 에틸렌 올리고머화 및 액체 이소부탄에 의한 동일 반응계 재생으로부터의 생성물 분포 (실시예 2)
- 도 5: 초임계 조건 하의 에틸렌 올리고머화의 예 (실시예 3)
- 도 6: 초임계 조건 하의 에틸렌 올리고머화로부터의 생성물 분포 (실시예 3)
- 도 7: 교호되는 초임계 조건 하의 에틸렌 올리고머화 및 액체 이소부탄에 의한 동일 반응계 재생 (실시예 4)
- 도 8: 교호되는 초임계 조건 하의 에틸렌 올리고머화 및 액체 이소부탄에 의한 동일 반응계 재생으로부터의 생성물 분포 (실시예 4)
- 도 9: 공급물 혼합물의 임계 압력 미만에서의 에틸렌 올리고머화 (반례 실시예 5)
- 도 10: 공급물 혼합물의 임계 압력 미만에서의 에틸렌 올리고머화로부터의 생성물 분포 (반례 실시예 5)
- 도 11: 이소부탄과 에텐의 2원 혼합물의 계산된 임계 데이터.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 실시예 1: 초임계 조건 하의 이소부탄 중의 에틸렌 올리고머화

[0071] 니켈, 이산화티타늄 및 실리카-알루미나를 기재로 하는 불균일 촉매 (W09514647A1에 따라 제조됨) 12.6 g을 1 m의 길이 및 6 mm의 내부 직경을 갖는 외부 오일-가열 및 -냉각 관형 반응기에 도입하였다. 후속적으로, 4 질량% 내지 15 질량%의 에텐과 85 질량% 내지 96 질량%의 이소부탄의 혼합물을, 압력이 50 bar로 증가한 후에, 120 g/h의 총 유량으로 140℃의 온도에서 촉매 상에서 연속적으로 전개시켰다 (중량 시간당 공간 속도 WHSV = 전체 공급물을 기준으로 9.5 h^{-1}). 압력을 50 bar에서 일정하게 유지하였다 (50 bar는 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ 에 상응함). 대략 23시간의 기간 후에, 전환율이 더 이상 변화하지 않는 상태를 획득하였다.

[0072] 도 1은 반응 전개 시간의 함수로서, 공급된 에틸렌의 비율과 함께 전환율의 플롯을 도시한다. 에텐 전환율은 흑색 점 ●으로 표시되고, 에텐의 출발 농도는 대시 -로 표시되고, 온도는 삼각형 △으로 표시된다.

[0073] 600시간 동안, 약 95%의 상대적으로 일정한 에틸렌 전환율이 기록되었다. 공급물 중의 에틸렌 함량이 12%를 초과하는 경우에만 최소한의 불활성화가 있었고, 이는 더욱 진행되어 거의 300시간의 추가 전개 시간 후에는 전환율이 91%로 떨어졌고 촉매의 재생이 시작되었다.

[0074] 도 2에서, 달성된 선택성이 플롯팅되었다. 다이아몬드형 ◇은 부텐에 대한 선택성을 표시하고, 삼각형 △은 헥센에 대한 선택성을 표시하며, 십자형 X은 옥텐에 대한 선택성을 표시하고, 원형 ○은 C_{10+} 올레핀에 대한 선택성을 표시한다.

[0075] 도 2로부터 자명한 바와 같이, 실험의 전체 전개 시간 동안에, 65%에서 시작하여 약간 떨어지는 부텐 선택성이 관찰되었다. 약 1000시간의 전개 시간 후에는 약 57%의 값에 도달하였다. 그에 반해, 추가 생성물 분획은 선택성에 있어서 각각의 경우에 약 2 내지 4 퍼센트 포인트의 약간의 상승을 보였다.

[0076] 실시예 2: 교호되는 초임계 조건 하의 에틸렌 올리고머화 및 액체 불활성 매체 이소부탄에 의한 동일 반응계 재생

[0077] 재생 동안, 실시예 1의 촉매를 이용하여 실험을 계속하였다. 에텐 공급을 중지하였고 총 유량을 167 g/h로 증가시켜 퍼징 작업을 가속하였다. 온도를 120℃로 강하시키고 압력을 30 bar ($30 \times 10^5 \text{ Pa}$)로 강하시켰다. 75시간 내지 98시간의 각각의 재생 구간 후에, 시설을 지나 실온 및 30 bar에서 유지된 미세 필터를 확인하였고 필요에 따라 바꾸었다. 그 후에, 에틸렌을 다시 혼합하고, 총 유량을 120 g/h로 줄였고, 그 동안에 온도는 140℃로 증가시키고 압력은 50 bar로 증가시켰다. 이 작업을 에틸렌 전환율이 각각의 경우에 130시간 내지 188시간의 전개 시간 후에 현저히 떨어졌을 때, 또는 설치된 필터가 압력 차이의 증가를 나타냄으로써 중합체 침적을 시사할 때 여러 번 반복하였다. 종합하면, 실험 동안에 94 mg의 폴리에틸렌이 주로 미세 분말로서 필터로부터

회수되었고, 이는 사용된 에틸렌 총량의 0.01%보다도 훨씬 적게 차지한다.

[0078] 도 3은 초임계 조건 하의 에텐 올리고머화 구간 (140℃ 구간)과 교호되는 액체상에서 형성된 재생 구간 (120℃ 구간)을 도시한다. 여기에서도 에텐 전환율은 흑색 점 ●으로 표시되고, 에텐의 출발 농도는 대시 -로 표시되며, 온도는 삼각형 △으로 표시된다.

[0079] 달성된 선택성이 도 4의 그래프에서 플롯팅되었다. 다이아몬드형 ◇은 부텐에 대한 선택성을 표시하고, 삼각형 △은 헥센에 대한 선택성을 표시하며, 십자형 X은 옥텐에 대한 선택성을 표시하고, 원형 ○은 C₁₀₊ 올레핀에 대한 선택성을 표시한다. 도 4는 초임계 작업 모드와 결합된 재생이 실시예 1의 초기 선택성의 회복을 가능하게 한다는 것을 보여준다. 부텐 선택성은 전개 시간 동안에 56%에서 63%로 다시 증가하였고, 반면에 헥센 및 옥텐 분획에 대한 선택성은 각각 2 퍼센트 포인트 떨어졌다. 초임계 작업 모드의 장점은 특히 C₁₀₊ 분획에서 분명해졌고; 선택성 값이 6%에서 1%로 크게 떨어졌다.

[0080] **실시예 1과 2의 비교**

[0081] 실시예 1 및 2는 반응이 액체상 재생 구간과 교호 실시되고, 재생 시간 및 빈도가 혼합물 중의 에틸렌 함량에 좌우되며 본 실시예에서는 전체 전개 시간의 약 14%일 때, 15% 이하의 에틸렌 함량에서 장기간 동안 2000시간 초과 주목할만한 전개 시간 동안에 연속적으로 80% 내지 99%의 매우 높은 전환율로 초임계 조건 하에 에텐 올리고머화를 수행할 수 있음을 보여준다. 나타나 있는 바와 같이, 재생은 반응기를 해체할 필요 없이, 단지 단순한 방식으로 에틸렌을 중단하고 압력 및 온도를 강하시킨 후에 동일 반응계에서 액체 불활성 매체로 퍼징함으로써 실행될 수 있다. 게다가, 규칙적인 재생과 조합된 초임계 작업 모드로 매우 양호한 초기 선택성을 회복하고 유지할 수 있다는 것이 실시예 2로부터 자명하였다.

[0082] **실시예 3: 초임계 조건 하의 이소부탄 중의 에틸렌 올리고머화**

[0083] 니켈 및 실리카-알루미나를 기재로 하는 불균일 촉매 (US 2581228에 따라 제조됨) 19.3 g을 1 m의 길이 및 6 mm의 내부 직경을 가지며 그의 온도가 오일에 의해 외부로부터 제어되는 관형 반응기에 도입하였다. 후속적으로, 4 질량% 내지 17 질량%의 에텐과 83 질량% 내지 96 질량%의 이소부탄의 혼합물을, 압력이 50 bar로 증가한 후에, 125 g/h의 총 유량으로 140℃의 온도에서 전체 공급물을 기준으로 6.5 h⁻¹의 중량 시간당 공간 속도 (WHSV)로 촉매 상에서 연속적으로 전개시켰다. 압력을 50 bar에서 일정하게 유지하였다.

[0084] 도 5는 반응의 전개 시간 및 반응기에 공급되는 에틸렌 비율의 함수로서 전환율의 플롯을 도시한다. 에텐 전환율은 흑색 점 ●으로 표시되고, 에텐의 출발 농도는 대시 -로 표시되고, 온도는 삼각형 △으로 표시된다.

[0085] 촉매의 약간의 초기 불활성화 후에, 860시간 동안 약 95%의 상대적으로 일정한 에틸렌 전환율이 기록되었다. 공급물 중의 에틸렌 함량이 13%를 초과하는 경우에만 최소한의 불활성화가 있었고, 이는 더욱 진행되어 거의 144시간의 추가 전개 시간 후에는 전환율이 92%로 떨어졌고 촉매의 재생이 시작되었다.

[0086] 실험 3에서 달성된 선택성이 도 6에 플롯팅되었다. 다이아몬드형 ◇은 부텐에 대한 선택성을 표시하고, 삼각형 △은 헥센에 대한 선택성을 표시하며, 십자형 X은 옥텐에 대한 선택성을 표시하고, 원형 ○은 C₁₀₊ 올레핀에 대한 선택성을 표시한다. 생성물 선택성이 실시예 1과 유사한 수준이라는 것이 도 6으로부터 자명하였다. 전개 시간 동안 그의 발생이 또한 실질적으로 동일하였다.

[0087] **실시예 4: 교호되는 초임계 조건 하의 에틸렌 올리고머화 및 액체 불활성 매체 이소부탄에 의한 동일 반응계 재생**

[0088] 재생 동안, 실시예 3의 촉매를 이용하여 실험을 계속하였다. 에틸렌 공급을 중지하였고 총 유량을 167 g/h로 증가시켜 퍼징 작업을 가속하였다. 온도를 120℃로 강하시키고 압력을 30 bar로 강하시켰다. 50시간 내지 60시간의 각각의 재생 구간 후에, 시료를 지나 실온 및 30 bar에서 유지된 미세 필터를 확인하였고 필요에 따라 바꾸었다. 그 후에, 에틸렌을 다시 혼합하고, 총 유량을 120 g/h로 줄였고, 그 동안에 온도는 140℃로 증가시키고 압력은 50 bar로 증가시켰다. 혼합물은 15 질량% 내지 25 질량%의 에텐 및 75 질량% 내지 85 질량%의 이소부탄에서 달라졌다. 재생 작업을 에틸렌 전환율이 각각의 경우에 50시간 내지 160시간의 전개 시간 후에 현저히 떨어졌을 때, 또는 설치된 필터가 압력 차이의 증가를 나타냄으로써 중합체 침적을 시사할 때 여러 번 반복하였다. 종합하면, 실험 동안에 350 mg의 폴리 에틸렌이 주로 미세 분말로서 필터로부터 회수되었고, 이는 사용된 에틸렌 총량의 0.01%보다도 훨씬 적게 차지한다.

[0089] 도 7은 초임계 조건 하의 에틸렌 올리고머화 구간 (140℃ 구간)과 교호되는 액체상으로 형성된 재생 구간 (120

℃ 구간)을 도시한다. 에텐 전환율은 흑색 점 ●으로 표시되고, 에텐의 출발 농도는 대시 -로 표시되며, 온도는 삼각형 △으로 표시된다.

[0090] 도 8은 재생 사이클 사이의 상응하는 생성물 분포를 도시한다. 다이아몬드형 ◇은 부텐에 대한 선택성을 표시하고, 삼각형 △은 헥센에 대한 선택성을 표시하며, 십자형 X은 옥텐에 대한 선택성을 표시하고, 원형 ○은 C₁₀₊ 올레핀에 대한 선택성을 표시한다. 공급물 중의 매우 높은 에틸렌 함량의 경우에도 초임계 모드와 재생의 조합에 의해 생성물 분포를 적어도 일정하게 유지하는 것이 가능하다는 것이 자명하였다.

[0091] 실시예 3 및 4의 고찰

[0092] 실시예 3 및 4도 역시 반응이 액체상 재생 구간과 교호 실시되고, 재생 시간 및 재생 빈도가 혼합물 중의 에틸렌 함량에 좌우되며 본 실시예에서는 전체 전개 시간의 약 4%일 때, 15% 초과 내지 23% 이하의 에틸렌 함량에서 장기간 동안 1550시간 초과 주목할만한 전개 시간 동안에 연속적으로 80% 내지 99%의 매우 높은 전환율과 일정한 생성물 선택성으로 초임계 조건 하에 에틸렌 올리고머화를 수행할 수 있음을 보여준다. 나타나 있는 바와 같이, 재생은 반응기를 해체할 필요 없이, 단지 단순한 방식으로 에틸렌을 중단하고 압력 및 온도를 강하시킨 후에 동일 반응계에서 액체 불활성 매체로 퍼징함으로써 실행될 수 있다.

[0093] 반례 실시예 5: 너무 높은 에틸렌 농도로 인한 초임계 범위 밖의 에틸렌 올리고머화

[0094] 선행 실시예와 동일한 조건 하에 50시간 동안의 재생 단계 후에, 실험을 실시예 3 및 4의 촉매를 이용하여 계속하였다. 그 후에, 에틸렌을 다시 혼합하고, 총 유량을 120 g/h로 줄였고, 그 동안에 온도는 140℃로 증가시키고 압력은 50 bar로 증가시켰다. 공급물 혼합물은 25 질량%의 에텐 및 75 질량%의 이소부탄을 함유하였다. 전환율은 5시간 이내에 82%로 유의하게 떨어졌다. 이러한 신속한 불활성화는 압력이 이소부탄과의 혼합물 중의 에틸렌의 상기 비율에서 약 54 bar인 임계 압력보다 낮았기 때문이다. 게다가, 이렇게 매우 짧은 기간 내에, 전환과 동시에 부텐에 대한 선택성이 또한 60%에서 56%로 떨어졌고, 반면에 C₁₀₊ 분획은 6%에서 9%로 뚜렷한 증가가 있었다. 따라서, 초임계 조건을 지키는 것이 공정의 높은 활성, 안정성 및 선택성을 위해 필수적임이 확인되었다. 도 9 및 10은 임계상 밖의 1590시간의 전개 시간으로부터 형성된 에텐 올리고머화 구간을 도시한다. 표시 부호는 다른 그래프에 따라 선택되었다.

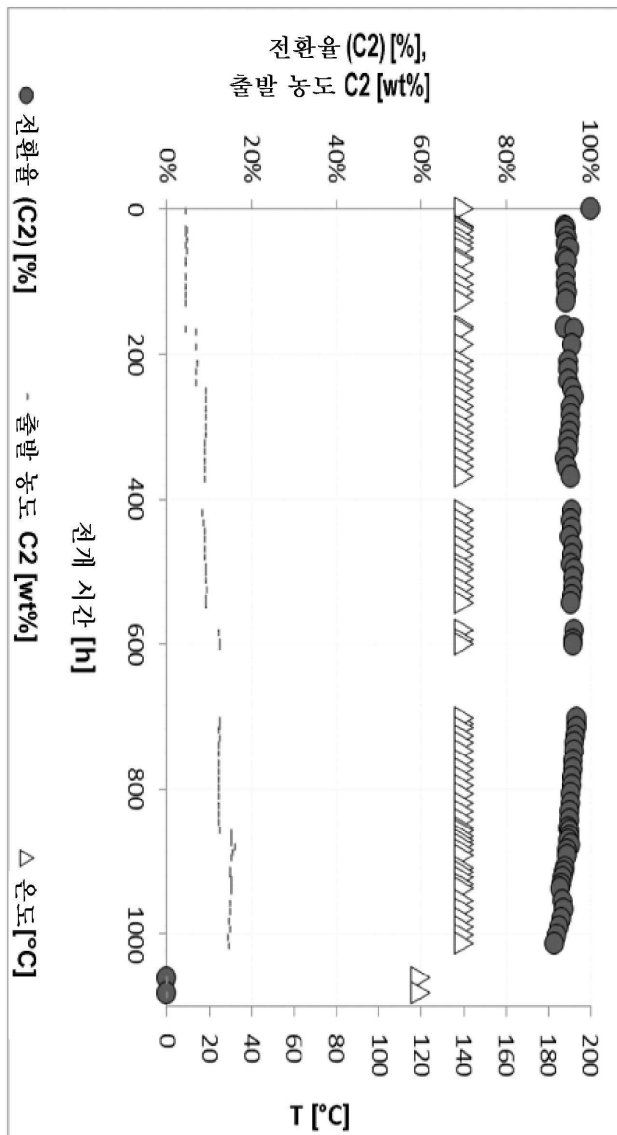
[0095] 반례 실시예 5의 고찰

[0096] 반례 실시예 5는 에틸렌 올리고머화를 공급물 혼합물의 초임계 조건 하에 수행하는 것이 중요함을 보여주었다. 구체적으로, 혼합물의 압력이 임계 압력보다 낮으면, 촉매가 수시간 이내에 신속히 불활성화됨과 동시에, 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 목적하는 단쇄 생성물에 대한 선택성의 유의한 손실이 있었다.

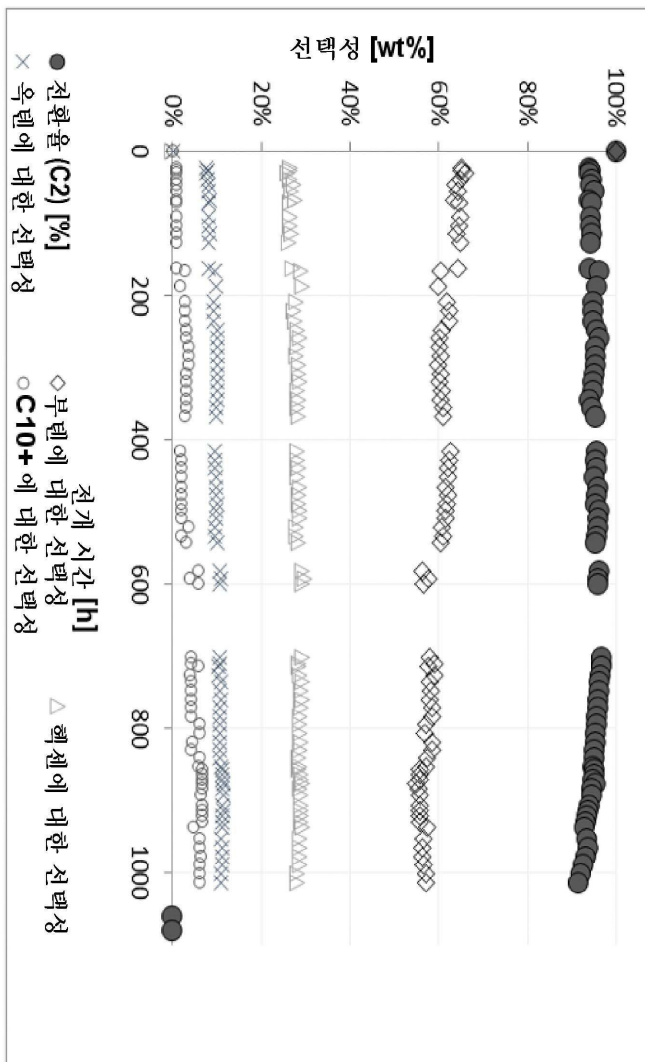
[0097] 공급물 혼합물 중의 에텐 함량이 증가할수록, 최대 대략 50 중량%의 에텐에서 혼합물의 임계 압력이 상승하였다. 이러한 관계는 또한 도 11에서 자명하였다. 임계 압력 (다이아몬드형 ◇) 및 임계 온도 (흑색 원형 ●)를 아스펜 테크놀로지의 아스펜 프로퍼티스 V7.3 소프트웨어를 이용하여 계산하였다. 계산을 위해 필요한 에텐 및 이소부탄의 열역학적 특성은 DIPPR 데이터베이스의 출시에 근거하여 (2010년 1월), PURE25를 갖는 APV73 물질 데이터베이스로부터 얻었다.

도면

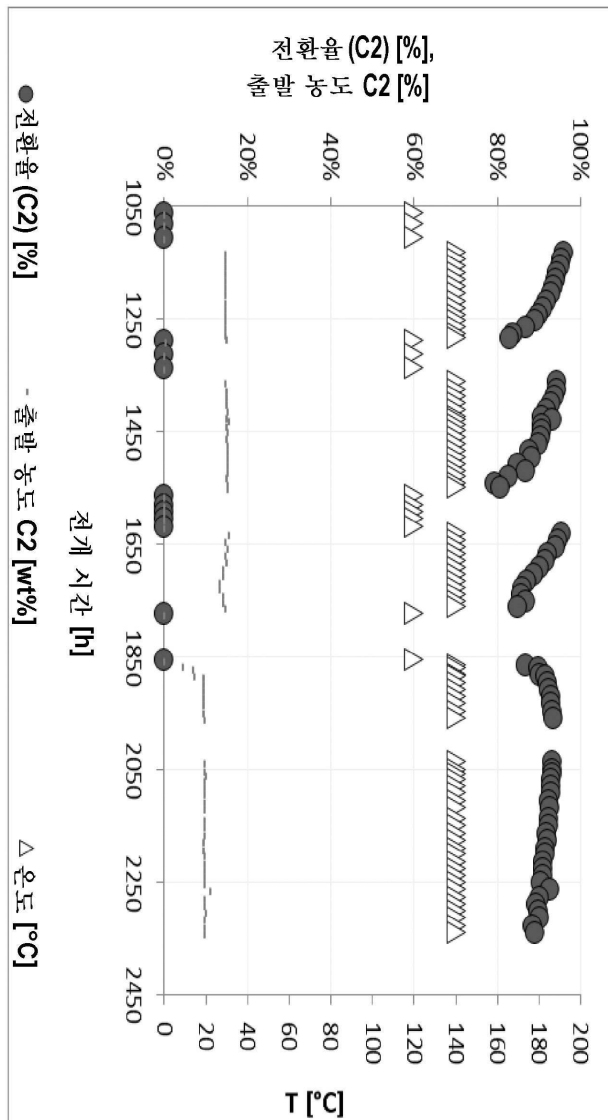
도면1



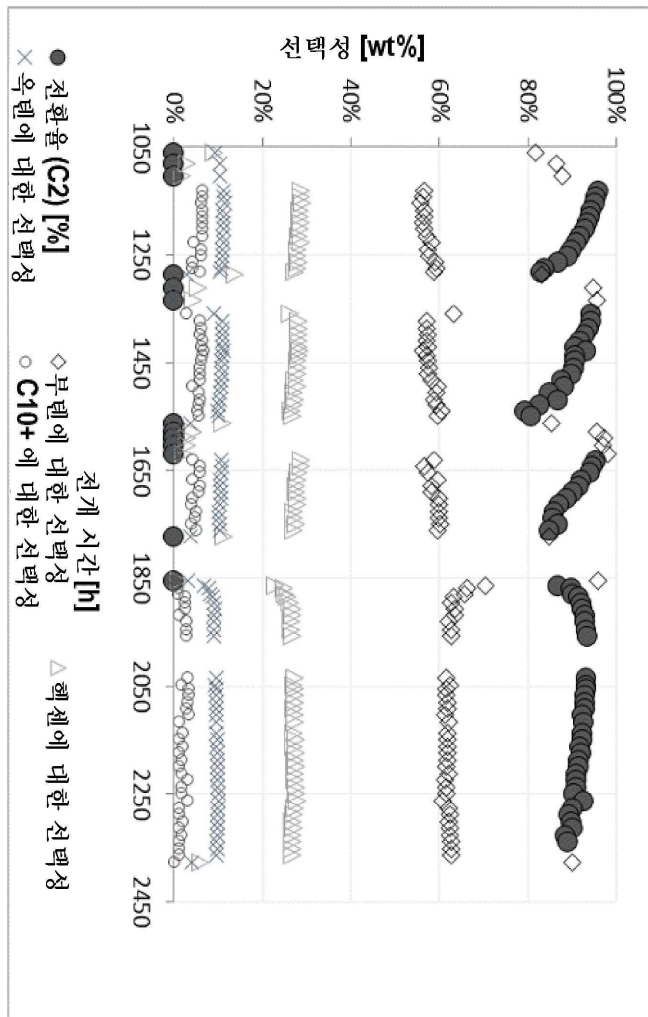
도면2



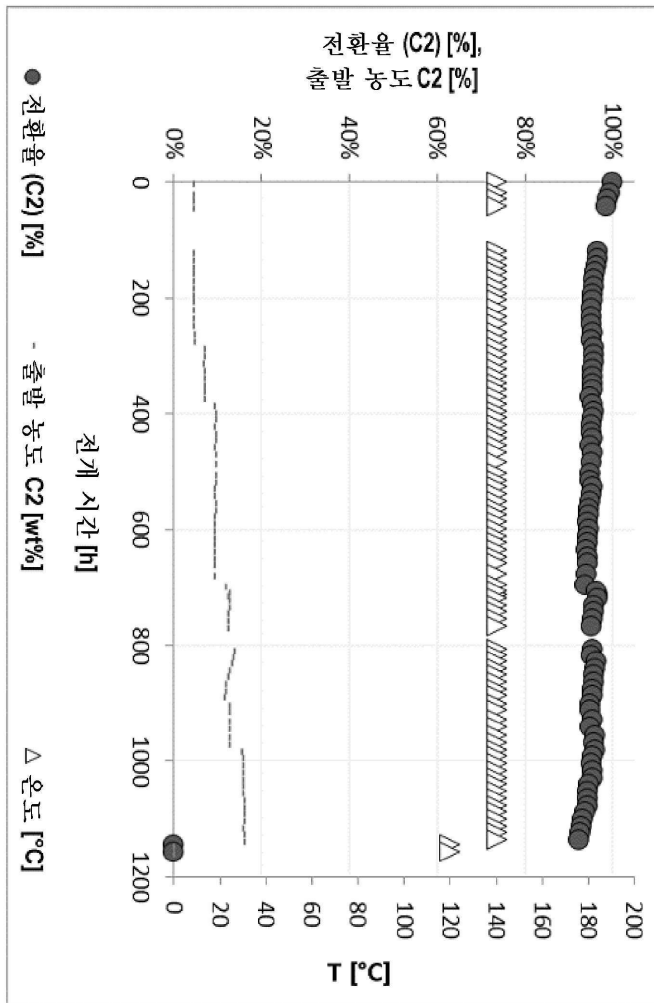
도면3



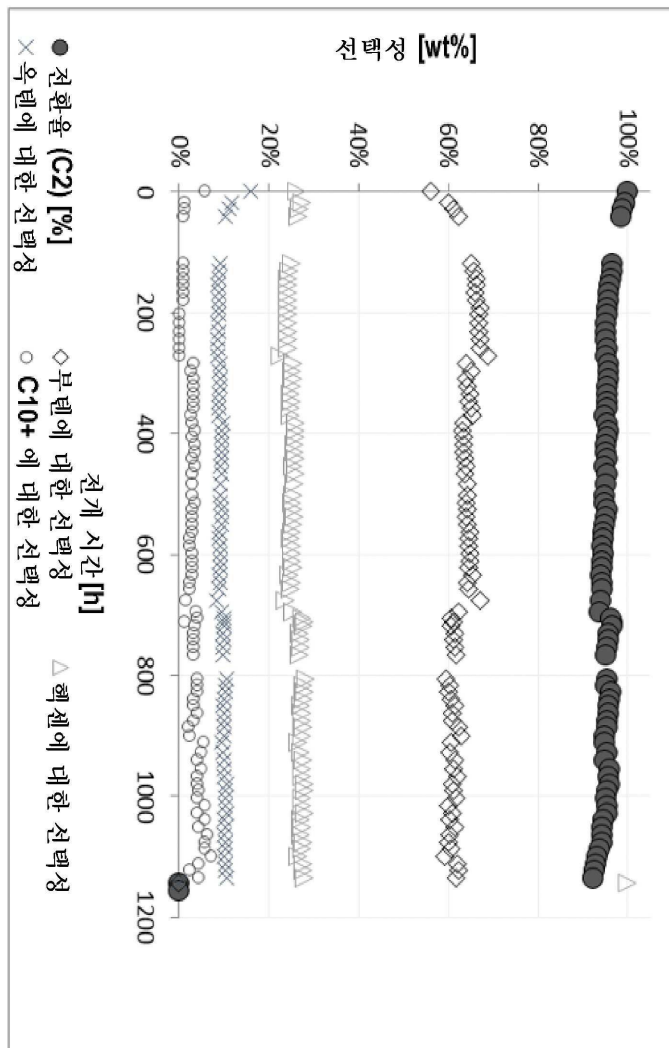
도면4



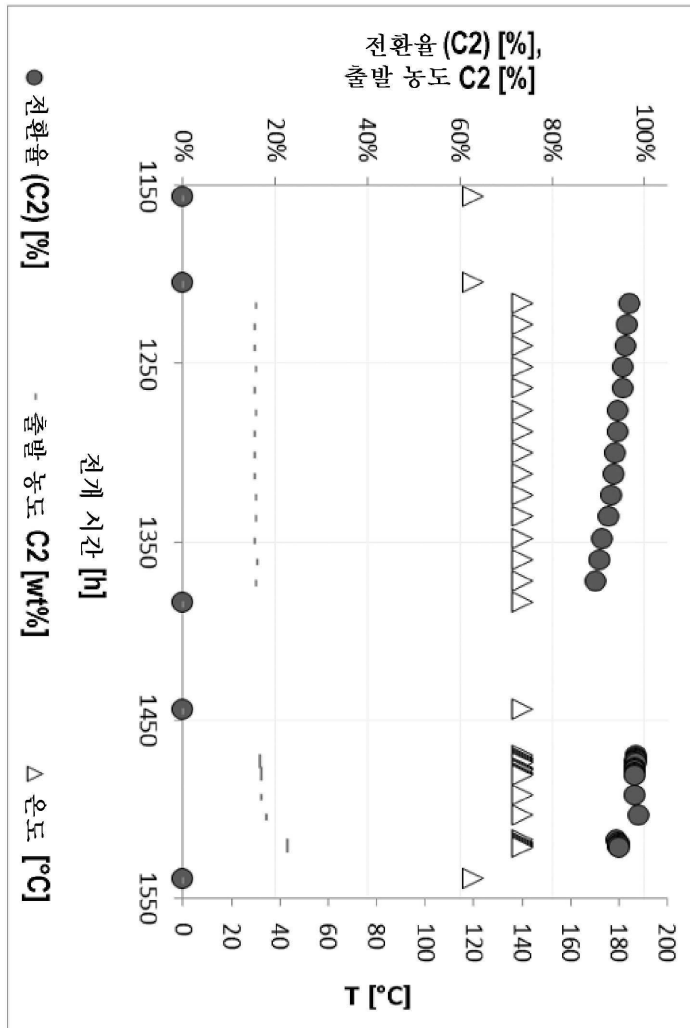
도면5



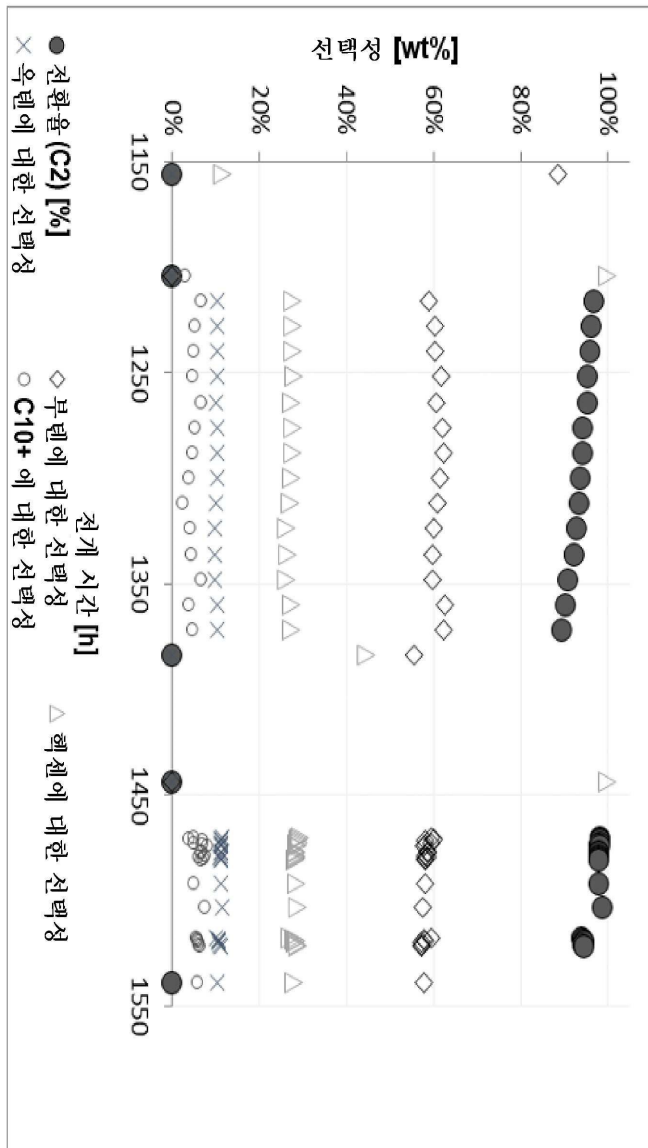
도면6



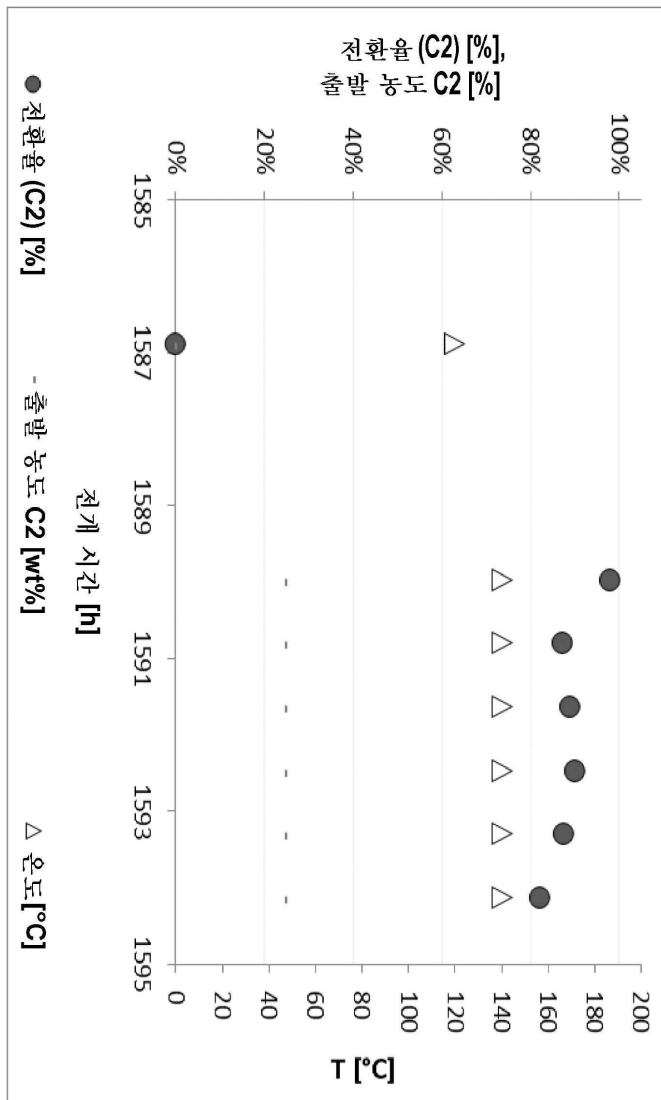
도면7



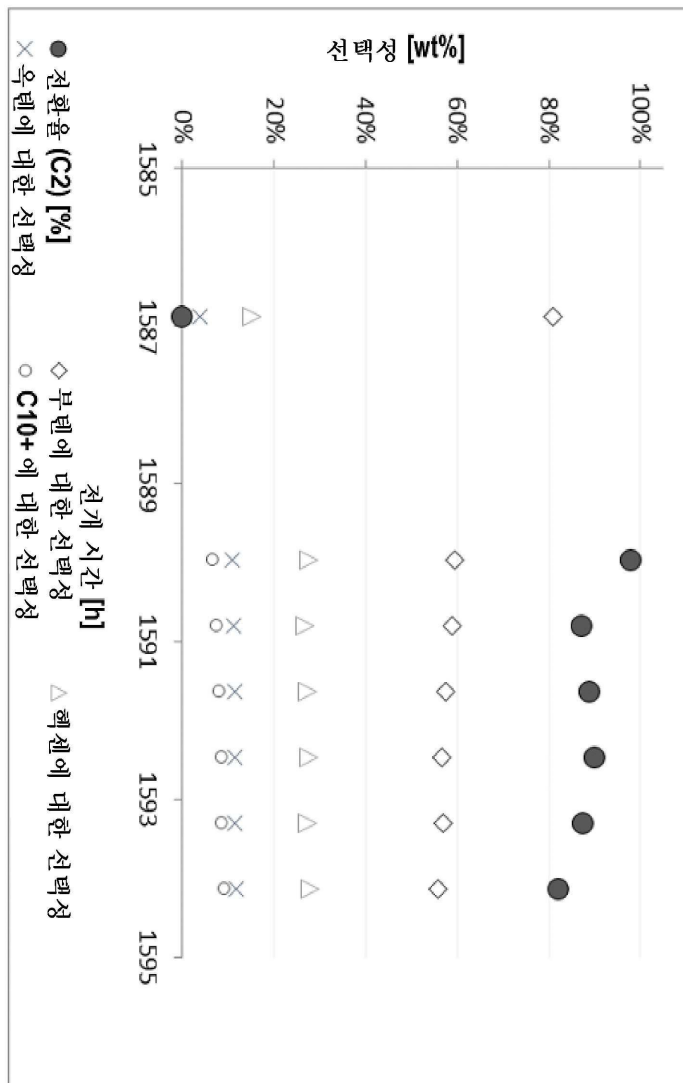
도면8



도면9



도면10



도면11

