



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월09일
 (11) 등록번호 10-0945966
 (24) 등록일자 2010년02월26일

(51) Int. Cl.
B01J 23/83 (2006.01) *C07C 5/333* (2006.01)
C07C 15/067 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-7011570
 (22) 출원일자 2003년01월30일
 심사청구일자 2008년01월30일
 (85) 번역문제출일자 2004년07월27일
 (65) 공개번호 10-2004-0077807
 (43) 공개일자 2004년09월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2003/002779
 (87) 국제공개번호 WO 2003/064032
 국제공개일자 2003년08월07일
 (30) 우선권주장
 60/353,586 2002년01월30일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP1027928 A
 US5190906 A
 전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자
셀 인터나쇼나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
 네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30
 (72) 발명자
컬프로버트디엘먼
 미국 텍사스 77450 케이티 캔티그니 레인 1715
테오블드유진해리
 미국 텍사스 77469 리치먼드 필그램 저니 드라이브 1822
위버사라루이즈
 미국 루이지애나 70433 커빙턴 웨스트 투웬티피프쓰 애버뉴 1107
 (74) 대리인
차윤근

심사관 : 이영완

(54) 산화철 기반 촉매, 촉매의 제조방법 및 탈수소화 방법에서촉매의 용도

(57) 요약

산화철 및 란탄족원소의 화합물에 기반을 둔 촉매(이 때 산화철의 적어도 일부는 할로겐화 철의 열분해를 포함하는 방법에 의해 만들어지고, 란탄족원소는 Fe₂O₃로서 계산했을 때 촉매 중에 존재하는 산화철 1몰당 0.07 내지 0.15몰의 양으로 존재한다); 이 촉매의 제조방법; 알킬방향족 화합물을 함유하는 공급원료와 촉매를 접촉시키는 것을 포함하는 알킬방향족 화합물의 탈수소화 방법; 및 중합체 또는 공중합체를 제조하기 위한, 탈수소화방법에 의해 제조된 알케닐방향족 화합물의 사용방법이 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1

산화철 및 란탄족원소 화합물에 기반을 둔 촉매로서,

산화철의 적어도 일부는 할로겐화 철의 열분해를 포함하는 방법에 의해 만들어지고,

상기 촉매는 Fe_2O_3 로서 계산했을 때 촉매 중에 존재하는 산화철 1몰당 0.07 내지 0.15몰 범위의 양으로 란탄족원소를 포함하며,

상기 촉매는 최대 5000Å의 중간 세공 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 할로겐화 철의 열분해를 포함하는 방법에 의해 만들어진 산화철이 10 내지 3000 ppmw 범위의 할라이드 함량을 갖는 것이 특징인 촉매.

청구항 3

산화철 및 란탄족원소의 화합물에 기반을 둔 촉매로서,

산화철의 적어도 일부는 잔여 할라이드 함량을 갖고,

상기 촉매는 Fe_2O_3 로서 계산했을 때 촉매 중에 존재하는 산화철 1몰당 0.07 내지 0.15몰의 양으로 란탄족원소를 포함하며,

상기 촉매는 최대 5000Å의 중간 세공 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 잔여 할라이드 함량은 잔여 할라이드 함량을 갖는 산화철의 일부의 중량에 대한 할로겐의 중량으로서 계산했을 때 10 내지 3000 ppmw 범위인 것이 특징인 촉매.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 란탄족원소가 세륨을 포함하는 것이 특징인 촉매.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 또한 알칼리 금속 화합물에 기반을 둔 것으로서, 이 촉매는 Fe_2O_3 로서 계산했을 때 촉매 중에 존재하는 산화철 1몰당 적어도 0.45몰 범위의 총량으로 알칼리 금속을 포함하는 것이 특징인 촉매.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 또한 알칼리 토금속 화합물에 기반을 둔 것으로서, 이 촉매는 Fe_2O_3 로서 계산했을 때 촉매 중에 존재하는 산화철 1몰당 0.01 내지 0.2몰 범위의 총량으로 알칼리 토금속을 포함하는 것이 특징인 촉매.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 또한 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 구리 및 크롬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물에 기반을 둔 것으로서, 이 촉매는 Fe_2O_3 로서 계산했을 때 촉매 중에 존재하는 산화철 1몰당 0.001 내지 0.1몰 범위의 총량으로 상기 화합물을 포함하는 것이 특징인 촉매.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 3000Å보다 작은 중간 세공 직경을 갖는 것이 특징인 촉매.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 또한, 황색 산화철에 기반을 둔 것이 특징인 촉매.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 황색 산화철은 촉매 중에 존재하는 Fe_2O_3 로서의 산화철의 총중량에 대한 Fe_2O_3 중량으로서 계산했을 때 최대 50 wt%의 양으로 적용되는 것이 특징인 촉매.

청구항 12

적어도 산화철 및 탄소족원소의 화합물의 충분량을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계, 및 이 혼합물을 하소시키는 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같은 촉매의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 하소 온도는 600 내지 1200℃ 범위인 것이 특징인 촉매의 제조방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같은 촉매와, 알킬방향족 화합물을 포함하는 공급원료를 접촉시키는 것을 포함하는, 알킬방향족 화합물의 탈수소화 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 10보다 작은 알킬방향족 화합물에 대한 물의 몰비로, 물의 존재하에 방법을 수행하는 것이 특징인 알킬방향족 화합물의 탈수소화 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 알킬방향족 화합물이 에틸벤젠을 포함하는 것이 특징인 알킬방향족 화합물의 탈수소화 방법.

청구항 17

제 14 항에 기재된 바와 같은 알킬방향족 화합물의 탈수소화 방법으로 알케닐방향족 화합물을 제조하는 단계, 및 상기 알케닐방향족 화합물을 중합하여 중합체 또는 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는, 중합체 또는 공중합체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산화철 기반 촉매 및 이 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 알킬방향족 화합물을 포함하는 공급원료를 본 발명의 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는, 알킬방향족 화합물의 탈수소화 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산화철 기반 촉매는 알킬방향족 화합물의 탈수소화에서, 바람직한 주산물로서 해당 알케닐방향족 화합물을 산출하는 데 사용된다.

[0003] 그러나, 산화철 기반 촉매를 알킬방향족 화합물의 탈수소화에 사용한 경우에, 알케닐방향족 화합물의 수율을 감소시키는 몇가지 부반응이 일어나, 이 방법의 경제성에 좋지 않은 영향을 준다. 이러한 부반응 중 하나는 촉매 상에 코크스가 형성되는 것인데, 이는 촉매의 수명을 감소시킨다. 다른 부반응에는 알킬닐방향족 화합물, 메틸방향족 화합물, 및 알킬기가 제거된 방향족 화합물의 형성이 포함된다. 예를 들면, 에틸벤젠의 탈수소화에서,

바람직한 주산물은 스티렌이고, 바람직하지 않은 부산물은 코크스, 페닐아세틸렌, 톨루엔 및 벤젠이다.

- [0004] 알케닐방향족 화합물의 적용가능성과 용도를 고려하여, 알킬닐방향족 화합물은 종종 탈수소화 산물로부터 적어도 부분적으로 제거된다. 이러한 제거는 전형적으로는 선택적 수소화 촉매를 사용하여 알케닐방향족 화합물로 수소화하는 것을 포함하는 별도의 공정 단계를 대개 필요로 한다.
- [0005] US-A-5190906 및 EP-A-1027928은 산화철 촉매에 사용하기 위한 산화철 공급원은 할로겐화 철의 열분해를 포함하는 방법일 수 있음을 개시하고 있다. 할로겐화 철의 열분해에 의해 생성된 이러한 산화철 촉매는 잔여 할로겐화 철을 본질적으로 함유하고 있다.
- [0006] 예를 들면, 할로겐화 철의 열분해에 의해 만들어진 산화철에 기반을 두고, 또한 소량의 란탄족원소(lantanide), 예를 들면 Fe_2O_3 로 계산했을 때 산화철 1몰당 0.066몰의 란탄족원소를 추가로 함유하는 탈수소화 촉매가 알킬방향족 화합물의 탈수소화에 상업적으로 이용되고 있다.
- [0007] 알킬방향족 화합물의 탈수소화에 이러한 시판되는 촉매를 적용하면 알킬닐방향족 화합물이 동시에 생성된다. 동시에 생성되는 알킬닐방향족 화합물에 대한 선택성을 감소시키는 것이 매우 바람직할 것이다. 본원에 사용된, 특정 화합물에 대한 선택성이란, 특정 화합물을 산출하는 전환된 알킬방향족 화합물의 분획을 의미하는 것이다.
- [0008] 발명의 요약
- [0009] 할로겐화 철의 열분해로부터 수득된 산화철에 기반을 두고, 할라이드를 본질적으로 함유하는 촉매를 사용할 때, 촉매가 본원에 기술된 바와 같은 규정된 양의 란탄족원소를 함유하는 경우, 알킬닐방향족 화합물에 대한 선택성이 감소된다.
- [0010] 이 결과는 다른 산화철 급원에 기반을 둔 촉매에 란탄족원소가 유사하게 존재하더라도 알킬닐방향족 화합물에 대한 선택성의 유의적인 감소를 유도하지는 않기 때문에 자명한 것이 아니다. 이전에 공지된 선행 기술의 문서는 알킬닐방향족 화합물에 대한 선택성에 미치는 란탄족원소의 구체적인 영향에 대해서는 언급하지 않았는데, 외관상으로는 급원 및/또는 할라이드의 존재 관점에서 산화철에 의존하는 것으로 보인다.
- [0011] 따라서, 본 발명은 산화철 및 란탄족원소 화합물에 기반을 둔 촉매를 제공하는데, 여기에서 산화철의 적어도 일부는 할로겐화 철의 열분해를 포함하는 방법에 의해 만들어지고, 이 촉매는 Fe_2O_3 로서 계산했을 때 촉매 중에 존재하는 산화철 1몰당 0.07 내지 0.15몰의 양으로 란탄족원소를 포함하는 것이 특징이다.
- [0012] 본 발명은 또한 산화철 및 란탄족원소 화합물에 기반을 둔 촉매를 제공하는데, 여기에서 산화철의 적어도 일부는 잔여 할라이드 함량을 가지고, 이 촉매는 Fe_2O_3 로서 계산했을 때 촉매 중에 존재하는 산화철 1몰당 0.07 내지 0.15몰의 양으로 란탄족원소를 포함하는 것이 특징이다. 이 양태에서, 잔여 할라이드 함량은 산화철의 상기 일부의 중량에 대한 할로겐의 중량으로서 계산했을 때 구체적으로는 10 내지 3000 ppmw(중량백만부율) 범위, 더욱 구체적으로는 50 내지 2000 ppmw 범위이다.
- [0013] 본 발명은 또한 산화철과, Fe_2O_3 로서 계산했을 때 촉매 중에 존재하는 산화철 1몰당 0.07 내지 0.15몰의 양으로 란탄족원소를 포함하는 촉매의 제조방법을 제공하는데, 이 방법은 산화철과 란탄족원소 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계와, 혼합물을 하소하는 단계를 포함하고, 이 때 산화철의 적어도 일부는 할로겐화 철의 열분해를 포함하는 방법에 의해 만들어진다.
- [0014] 본 발명은 또한 산화철과, Fe_2O_3 로 계산했을 때 촉매 중에 존재하는 산화철 1몰당 0.07 내지 0.15몰의 양으로 란탄족원소를 포함하는 촉매의 제조방법을 제공하는데, 이 방법은 산화철과 란탄족원소 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계와, 혼합물을 하소하는 단계를 포함하고, 이 때 산화철의 적어도 일부는 산화철의 상기 일부의 중량에 대한 할로겐의 중량으로서 계산했을 때, 구체적으로는 10 내지 3000 ppmw 범위, 더욱 구체적으로는 50 내지 2000 ppmw 범위의 잔여 할라이드 함량을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명은 또한, 알킬방향족 화합물을 포함하는 공급원료를 본 발명에 따른 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는, 알킬방향족 화합물의 탈수소화 방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 알킬방향족 화합물의 탈수소화 방법에서 제조된 알케닐방향족 화합물을 중합하여 알케닐방향족 화합물에서 유래한 단량체 단위를 포함하는 중합체 또는 공중합체를 형성하는 방법을 포함하는, 중합체 또는 공중합체 제조를 위해 알케닐 방향족 화합물을 사용하는 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

- [0017] 본원에 사용된, 촉매 및 전구체 혼합물 중의 철 성분 이외의 금속 성분의 양은 달리 규정하지 않았다면 Fe_2O_3 로 계산했을 때 촉매 중에 존재하는 산화철의 총 몰수에 대한 금속의 몰수로서 표현된다.
- [0018] 본 발명의 촉매는 할로겐화 철의 열분해에 의해, 임의로는 철(II)이 철(III)으로 산화되는 산화 대기를 적용하여 수득된 산화철에 기반을 둔다. 할라이드는 염화물 및/또는 브롬화물을 포함할 수 있다. 전형적으로는, 할로겐화 철은 이염화철, 특히 삼염화철을 포함한다. 열분해는 분무식 배소(spray roasting)를 포함할 수 있으며, 이것은 본원에 참조로서 인용되는 US-A-5911967에도 개시되어 있는 바와 같이 할로겐화 철 용액을 노즐로부터 가열된 반응 챔버에 직접 분사하는 것이다. 대안적인 열분해 방법은 기체나 고체로서 할로겐화 철을 이용한다. 전형적으로는, 할로겐화 철 용액은 소위 "웨이스트 피클 리큐르(waste pickle liquor)"로 불린다. 할로겐화 철 산물의 열분해에 의해 수득된 산화철은 본 발명에 사용하기 전에 할로겐화 철 함량을 줄이기 위해 추가로 처리를 하거나, 처리하지 않을 수도 있다. 적당한 처리 방법은, 본원에 참조로서 인용되는 US-A-5401485 및 US-A-5597547에 개시되어 있다.
- [0019] 본 발명에 사용되는 것과 같은 할로겐화 철의 열분해에 의해 수득된 산화철은 산화철의 중량에 대한 할로겐의 중량으로서 계산했을 때 3000 ppmw 미만, 더욱 전형적으로는 2000 ppmw 미만, 구체적으로는 1500 ppmw 미만의 잔여 할라이드 함량을 가질 수 있다. 대체로, 잔여 할라이드 함량이 낮은 것이 바람직하다. 이와는 반대로, 본 발명을 실시할 때는 잔여 할라이드 함량은 산화철의 중량에 대한 할로겐의 중량으로 계산했을 때 종종 10 ppmw 보다 높고, 더욱 빈번하게는 50 ppmw보다 높을 수 있다.
- [0020] 바람직한 촉매는 할로겐화 철의 열분해에 의해 수득된 산화철과 황색 산화철을 배합하여 수득할 수 있다. 당업자라면, 황색 산화철이 보통은 $\alpha-FeOOH$ 또는 $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 로 표현되는, 수화 산화철임을 알고 있다. 황색 산화철은 적당하게는 촉매 중에 존재하는 Fe_2O_3 로서의 총 산화철 중량에 대한 Fe_2O_3 의 중량으로서 계산했을 때, 최대 50 wt%까지의 양으로 적용될 수 있다. 바람직하게는, 황색 산화철은 촉매 중에 존재하는 Fe_2O_3 로서의 총 산화철 중량에 대한 Fe_2O_3 의 중량으로서 계산했을 때 최소한 1 wt%의 양으로, 구체적으로는 5 내지 30 wt%의 양으로, 예를 들면 8.8, 10, 15, 17, 또는 20 wt%의 양으로 적용된다.
- [0021] 소량의 다른 산화철이나 산화철 생성 화합물을 할로겐화 철의 열분해에 의해 수득된 산화철과 배합할 수는 있지만, 일반적으로 이것은 바람직하지 않다. 이러한 다른 산화철의 예는 흑색 산화철과 적색 산화철이 있다. 적색 산화철의 예로는 예컨대 US-A-1368748에 개시되어 있는, 소위 페니만(Penniman) 적색 산화철, 즉 페니만 방법에 의해 만들어진 산화철이 있다. 산화철 생성 화합물의 예로는 고에타이트(goethite), 헤마타이트(hematite), 마그네타이트(magnetite), 마그헤마이트(maghemite), 레피도크리사이트(lepidoicrite) 및 이들의 혼합물이 있다.
- [0022] 일반적으로는, 할로겐화 철의 열분해에 의해 수득된 산화철의 양이, 촉매 중에 존재하는 Fe_2O_3 로서의 산화철의 총 중량에 대한 Fe_2O_3 로 계산했을 때 적어도 50 wt%, 특히 적어도 70 wt%, 최대 100 wt%인 것이 바람직하다.
- [0023] 란탄족원소는 전형적으로는 원자 번호가 57 내지 66(포함) 범위인 란탄족원소를 말한다. 바람직하게는 란탄족원소는 란타넘이거나, 특히 세륨이다. 란탄족원소는 전형적으로는 산화철 1몰당, 적어도 0.08몰, 구체적으로는 적어도 0.1몰의 양으로 적용된다. 란탄족원소는 전형적으로는 산화철 1몰당 최대한 0.15몰, 더욱 전형적으로는 최대한 0.14몰의 총량으로 적용되는데, 이것은 바람직한 알케닐방향족 화합물에 대한 선택성을 전반적으로 개선시키기 때문이다. 예를 들면, 란탄족원소는 산화철 1몰당, 0.09몰, 또는 0.113몰, 또는 0.116몰, 또는 0.12몰, 또는 0.122몰, 또는 0.123몰, 또는 0.126몰, 또는 0.15몰의 양으로 적용될 수 있다.
- [0024] 전형적으로는, 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 구리 및/또는 크롬 화합물 중 1종 이상의 화합물이 추가 성분으로서 촉매 중에 존재할 수 있다. 이들 금속의 화합물들은 촉매의 탈수소화 활성을 향상시키는 경향이 있다. 바람직한 양태에서, 텅스텐, 또는 특히 몰리브덴이 적용될 수 있다. 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 구리 및 크롬 화합물 1종 이상의 총량은 전형적으로는 산화철 1몰당, 적어도 0.001몰, 더욱 전형적으로는 적어도 0.005몰일 수 있다. 전형적으로 총량은 산화철 1몰당, 최대한 0.1몰, 더욱 전형적으로는 최대한 0.05몰, 구체적으로는 최대한 0.02몰이다. 예를 들면, 텅스텐은 산화철 1몰당 0.0075몰, 또는 0.0135몰, 또는 0.0275몰의 양으로 적용될 수 있고, 몰리브덴은 산화철 1몰당, 0.011몰, 또는 0.018몰, 또는 0.019몰의 양으로 적용될 수 있으며, 크롬은 산화철 1몰당, 0.0085몰, 또는 0.035몰의 양으로 적용될 수 있으며, 바나듐은 산화철 1몰당, 0.01몰, 또는 0.043몰, 또

는 0.045몰, 또는 0.046몰, 또는 0.047몰의 양으로 적용될 수 있으며, 구리는 산화철 1몰당, 0.006몰, 또는 0.081몰의 양으로 적용될 수 있다.

[0025] 전형적으로는, 알칼리 금속 화합물 1종 이상이 추가 성분으로서 촉매 중에 존재할 수 있다. 이들 금속의 화합물들은 탈수소화 동안에 촉매 상에 코크스가 침착되는 것을 억제하여, 촉매의 수명을 증가시키는 경향이 있다. 이들은 또한 바람직한 알케닐방향족 화합물에 대한 선택성을 향상시키는 경향이 있다. 바람직한 양태에서는, 알칼리 금속은 세슘 또는 루비듐, 또는 특히 칼륨이다. 알칼리 금속은 전형적으로는 산화철 1몰당, 적어도 0.2몰, 더욱 전형적으로는 적어도 0.25몰, 구체적으로는 적어도 0.3몰, 더욱 구체적으로는 적어도 0.45몰, 가장 구체적으로는 적어도 0.55몰의 총량으로 적용될 수 있으며, 전형적으로는 산화철 1몰당 최대한 5몰, 더욱 전형적으로는 최대한 1몰의 양으로 적용될 수 있다. 예를 들면, 알칼리 금속은 산화철 1몰당, 0.525몰, 0.534몰, 또는 0.575몰, 또는 0.615몰, 또는 0.623몰, 또는 0.629몰, 또는 0.643몰, 또는 0.85몰의 총량으로 적용될 수 있다.

[0026] 전형적으로는, 알칼리 토금속 화합물 1종 이상이 추가 성분으로서 촉매 중에 존재할 수 있다. 이들 금속의 화합물들은 바람직한 알케닐방향족 화합물에 대한 선택성을 향상시키고, 촉매 활성의 감소 속도를 둔화시키는 경향이 있다. 바람직한 양태에서, 알칼리 토금속은 마그네슘, 또는 특히 칼슘이다. 알칼리 토금속은 산화철 1몰당, 적어도 0.01몰, 더욱 전형적으로는 적어도 0.02몰, 구체적으로는 적어도 0.03몰의 총량으로 적용될 수 있으며, 전형적으로는 산화철 1몰당, 최대한 1몰, 더욱 전형적으로는 최대한 0.2몰, 구체적으로는 최대한 0.13몰, 더욱 구체적으로는 최대한 0.1몰의 총량으로 적용될 수 있다. 예를 들면, 알칼리 토금속은 산화철 1몰당, 0.025몰, 또는 0.026몰, 또는 0.075몰, 또는 0.076몰, 또는 0.078몰, 또는 0.079몰, 또는 0.138몰, 또는 0.14몰의 총량으로 적용될 수 있다.

[0027] 적용되는 란탄족원소, 몰리브덴, 텅스텐, 크롬, 구리, 바나듐, 알칼리 금속 또는 알칼리토금속 화합물의 종류는 본 발명에 중요한 것이 아니다. 적당하게는, 이들 금속 화합물들은 독립적으로 하이드록사이드; 비카보네이트; 카보네이트; 카르복실레이트, 예를 들면 포메이트, 아세테이트, 옥살레이트 및 시트레이트; 니트레이트; 옥사이드; 몰리브데이트; 텅스테이트; 크로메이트; 및 바나데이트 중에서 선택될 수 있다. 산화 화합물, 예컨대 몰리브데이트; 텅스테이트; 크로메이트 및 바나데이트는 산으로서, 또는 적당한 염으로서, 예컨대 칼륨염, 칼슘염, 마그네슘염 또는 임의의 암모니아 염으로서 사용될 수 있다. 카르복실레이트는 전형적으로는 최대 10개(포함) 탄소 원자를 갖고, 더욱 전형적으로는 1개 내지 6개(포함)의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 유래된다. 보다 일반적으로는, 하소 후에 금속 화합물은 전형적으로는 해당 금속 산화물로서 촉매 중에 존재하며, 이에 따라, 적용되는 금속 화합물은 적당한 금속 산화물 전구체인 것이 바람직하다.

[0028] 촉매를 제조할 수 있는 방법은 본 발명에서 중요한 것이 아니다. 전형적으로는, 충분한 산화철 및 임의의 다른 성분(들), 예컨대 상기에서 언급한 임의의 금속 화합물의 혼합물을 제조하는 단계와, 이 혼합물을 하소하는 단계에 의해 촉매를 제조할 수 있다. 충분한, 제조될 촉매의 조성으로부터 계산할 수 있다. 적용가능한 방법의 예는 본원에 참조로서 인용되는 US-A-5689023, US-A-5171914, US-A-5190906, US-B1-6191065, 및 EP-A-1027928에서 찾아볼 수 있다.

[0029] 하소에 앞서, 혼합물을 임의 적당한 형태, 예컨대 정제형(tablet), 구형(sphere), 알약모양(pill), 안장형(saddle), 삼엽형(trilobe), 사엽형(tetralobe), 고리형(ring), 별모양(star) 및 속이 빈 원통 및 속이 꽉 찬 고체 원통형의 펠릿(pellet)으로 성형할 수 있다. 물 적당량, 예를 들면 혼합물의 중량에 대해 계산하여 최대 30 wt%, 전형적으로는 2 내지 20 wt%의 물을 첨가하는 것은 펠릿으로 성형하는 것을 수월하게 한다. 물을 첨가한 경우라면, 하소되기 전에 적어도 부분적으로 제거될 수 있다. 적당한 성형 방법은 펠릿화, 압출, 압축, 분무 및 분무건조가 있다. 원하는 경우에, 분무건조에 하소가 포함되도록 확장시킬 수 있다.

[0030] 성형제, 또는 압출제, 예를 들면 포화 또는 불포화 지방산(예컨대 팔미트산, 스테아르산 또는 올레산) 또는 이의 염, 다당류 유래산 또는 이의 염, 또는 흑연, 녹말, 또는 셀룰로스도 적용할 수 있다. 지방산 또는 다당류 유래 산의 염, 예컨대 암모늄 염 또는 임의의 상기 언급된 금속의 염이 적용될 수 있다. 지방산은 6개 내지 30개의 탄소 원자(포함), 바람직하게는 10 내지 25개의 탄소 원자(포함)를 포함할 수 있다. 지방산 또는 다당류 유래산이 사용된 경우에, 촉매를 제조할 때 적용된 금속 염과 결합하여, 지방산 또는 다당류 유래 산의 염이 형성될 수 있다. 성형제 또는 압출제의 적당량은 예를 들면, 성형할 혼합물의 중량에 대해 최대 1 wt%, 구체적으로는 0.001 내지 0.5 wt%이다.

[0031] 하소는 혼합물을 전형적으로는 비활성 또는 산화 대기하에서, 예를 들면 질소, 헬륨 또는 산소 함유 기체, 가령 공기, 산소가 풍부한 공기 또는 산소/비활성 기체 혼합물 중에서 가열하는 것을 포함한다. 하소 온도는 전형적으로는 적어도 600℃, 바람직하게는 적어도 700℃이다. 하소를 승온에서 수행하였을 경우 촉매가 유리하게도 알

케닐방향족 화합물 형성에 대한 높은 선택성을 보인다는 것이 발견되었다. 본 발명을 실시할 때, 하소 온도는 적당하게는 최대 1200℃, 더욱 적당하게는 최대 1100℃일 것이다. 예를 들면 하소는 725℃, 또는 767℃, 또는 845℃, 또는 860℃, 또는 921℃, 또는 925℃, 또는 950℃에서 수행될 수 있다. 전형적으로는 하소 기간은 5분 내지 12시간, 더욱 전형적으로는 10분 내지 6시간, 예를 들면 15분, 또는 1.5시간, 또는 3시간, 또는 5시간이다.

[0032] 전형적으로는 세공 용적, 중간 세공 직경 및 표면적의 측면에서 촉매의 표면 구조는 폭넓은 범위에서 선택될 수 있다. 당업자라면, 하소의 온도 및 시간을 선택함으로써, 그리고 압출제를 적용함으로써 표면 구조에 영향을 줄 수 있다는 것을 알고 있다.

[0033] 적당하게는, 세공 용적은 적어도 0.01 ml/g, 더욱 적당하게는 적어도 0.05 ml/g이다. 적당하게는, 세공 용적은 최대 0.5, 바람직하게는 0.2 미만, 구체적으로는 최대 0.18 ml/g, 더욱 구체적으로는 최대 0.16 ml/g이다. 예를 들면 세공 용적은 0.118 ml/g, 또는 0.122 ml/g, 또는 0.143 ml/g일 수 있다. 적당하게는, 중간 세공 직경은 적어도 500Å, 구체적으로는 최소한 1000Å이다. 적당하게는, 중간 세공 직경은 최대한 5000Å, 구체적으로는 3000Å 미만이다. 바람직한 양태에서, 중간 세공 직경은 1200 내지 2800Å 범위에 있다. 예를 들면, 중간 세공 직경은 1360Å, 또는 2080Å, 또는 2670Å일 수 있다. 본원에 사용된 세공 용적 및 중간 세공 직경은 ASTM D4282-92에 준거하여, 마이크로메레틱스 오토포어(Micromeritics Autopore) 9420 모델(130° 접각, 0.473 N/m의 표면 장력을 갖는 수은)을 사용하여 6000 psia(4.2×10^7 Pa)의 절대압까지 수은을 관입하여 측정된 것이었다. 본원에 사용된 중간 세공 직경이라 함은, 수은 관입 용적의 50%가 도달되는 세공 직경으로서 정의된다.

[0034] 촉매의 표면적은 적당하게는 0.01 내지 20 m²/g 범위, 더욱 적당하게는 0.1 내지 10 m²/g 범위, 예를 들면 2.6 m²/g, 또는 3.4 m²/g, 또는 4.9 m²/g, 또는 5 m²/g 이다. 본원에 사용된 표면적은 Journal of the American Chemical Society 60(1938) pp. 309-316에 개시된 바와 같은 BET(Brunauer, Emmett 및 Teller) 방법에 의해 측정된 표면적을 말한다.

[0035] 촉매의 파괴 강도는 적당하게는 적어도 10 N/mm, 더욱 적당하게는 20 내지 10 N/mm 범위, 예를 들면 약 55 또는 60 N/mm이다.

[0036] 알케닐방향족 화합물을 제조하기 위한 본 방법("이하 탈수소화 방법"으로 칭함)은 알킬방향족 화합물을 포함하는 공급원료를 본 발명의 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다. 탈수소화 방법은 보통은 기체상 방법이며, 여기에서는 반응물을 포함하는 기체상 공급원료를 고체 촉매와 접촉시킨다. 촉매는 적당하게는 촉매 입자가 유체화 층을 이룬 형태로 존재하거나, 또는, 더욱 적당하게는 충전된 베드 형태로 존재한다. 이 방법은 배치형 방법으로서 수행될 수 있다. 그러나, 연속형 방법으로서 탈수소화 방법을 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 당업자라면 수소가 탈수소화 방법의 추가 산물이고, 해당 탈수소화가 비산화적 탈수소화임을 알고 있다. 탈수소화 방법을 수행하기 위한 적용가능한 방법의 예는 본원에 참조로서 인용되는 US-A-5689023, US-A-5171914, US-A-5190906, US-B1-6191065, 및 EP-A-1027928에서 찾아볼 수 있다.

[0037] 알킬방향족 화합물은 전형적으로는 알킬 치환된 벤젠이지만, 예컨대 알킬 치환된 나프탈렌, 안트라센 또는 피리딘과 같은 다른 방향족 화합물도 적용될 수 있다. 알킬 치환체는 2개 이상, 예를 들면 최대 6개(포함)의 탄소수를 가질 수 있다. 적당한 알킬 치환체는 프로필(-CH₂-CH₂-CH₃), 2-프로필(즉 1-메틸에틸, -CH(-CH₃)₂), 부틸(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 2-메틸-프로필(-CH₂-CH(-CH₃)₂), 및 헥실(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 특히 에틸(-CH₂-CH₃)이다. 적당한 알킬방향족 화합물의 예는 부틸벤젠, 헥실벤젠, (2-메틸프로필)벤젠, (1-메틸에틸)벤젠(즉 큐멘), 1-에틸-2-메틸-벤젠, 1,4-디에틸벤젠, 특히 에틸벤젠이다.

[0038] 공급원료 중의 추가 성분으로서 물, 바람직하게는 수증기 형태의 물을 적용하는 것이 유리하다. 물이 존재하면 탈수소화 공정 도중에 촉매 상에 코크스가 침착되는 속도를 둔화시킬 것이다. 전형적으로는 공급원료 중의 물 대 알킬방향족 화합물의 몰비는 1 내지 50 범위, 더욱 전형적으로는 3 내지 30 범위, 예를 들면 5 또는 10이다.

[0039] 탈수소화 방법은 전형적으로는 500 내지 700℃ 범위, 더욱 전형적으로는 550 내지 650℃ 범위, 예를 들면 600℃, 또는 630℃의 온도에서 수행된다. 일 양태에서, 탈수소화 방법은 등온 조건에서 수행된다. 다른 양태에서, 탈수소화 방법은 단열 방식으로 수행되는데, 이 경우 상기에 언급된 온도는 반응기 유입 온도가 되고, 탈수소화가 진행됨에 따라 온도는 전형적으로 최대한 150℃까지 감소될 수 있고, 더욱 전형적으로는 10 내지 120℃까지 감소될 수 있다. 절대 압력은 전형적으로는 10 내지 300 kPa 범위이고, 더욱 전형적으로는 20 내지 200

kPa 범위, 예를 들면 50 kPa, 또는 120 kPa이다.

- [0040] 원하는 경우에 1개, 2개 또는 이보다 많은 반응기, 예를 들면 3개 내지 4개의 반응기를 사용할 수 있다. 반응기는 연속적으로, 또는 병렬적으로 작동될 수 있다. 이들은 서로 독립적으로 작동될 수 있거나, 그렇지 않을 수 있으며, 각 반응기는 동일한 조건하에, 또는 상이한 조건하에 작동될 수도 있다.
- [0041] 탈수소화 방법을 충전된 베드 반응기를 사용하여 기체상 방법으로서 수행한 경우에, LHSV는 바람직하게는 0.01 내지 10 l/(l.h) 범위, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2 l/(l.h) 범위일 수 있다. 본원에 사용된 용어 "LHSV"라는 것은 시간당 액체 공간 속도를 의미하는 것으로서, 보통의 조건(즉 0°C 1 기압)에서 측정하였을 때 탄화수소 공급원료의 액체 용적 유속을 촉매 베드의 용적으로, 또는 2개 이상의 촉매 베드가 사용된 경우 촉매 베드의 총 용적으로 나눈 값을 말한다.
- [0042] 바람직한 양태에서, 탈수소화 방법의 조건은 알킬방향족 화합물의 전환율이 30 내지 80 몰% 범위, 더욱 바람직하게는 35 내지 75 몰% 범위, 예를 들면 40 몰%, 또는 67 몰%이도록 선택된다.
- [0043] 알케닐방향족 화합물은 임의의 공지된 수단에 의해 탈수소화 방법의 산물로부터 회수될 수 있다. 예를 들면, 탈수소화 방법에 분별 증류나 반응 증류를 포함시킬 수 있다. 원하는 경우, 산물의 적어도 일부가 수소화 방법에 투입되어, 존재하는 경우 알킬방향족 화합물의 적어도 일부가 알케닐방향족 화합물로 전환되는, 수소화 단계를 탈수소화 방법에 포함시킬 수 있다. 수소화에 투입된 산물의 일부는 알킬방향족 화합물이 풍부한 산물의 일부일 수 있다. 이러한 수소화는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들면, 본원에 참조로서 인용되는 US-A-5504268, US-A-5156816 및 US-A-4822936으로부터 공지되어 있는 방법을 본 발명에 쉽게 적용할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 의외의 이점은, 탈수소화 산물에 알킬방향족 화합물이 존재한다면 그 양은 본 발명을 실시하지 않았을 때보다 낮아서, 수소화 단계를 적용할 필요성이 낮거나, 수소화 단계를 공급원료에 비해 적은 양의 촉매로, 또는 보다 마일드한 조건에서 수행할 수 있다는 점이다. 또한, 특히, 바람직하게는 다량의, 예를 들면 산화철 1몰당 적어도 0.07몰, 특히 적어도 0.1몰의 란탄족원소와 함께, 알칼리 금속을 비교적 다량으로, 예를 들면 산화철 1몰당 적어도 0.45몰, 구체적으로는 적어도 0.55몰로 사용하였을 때, 소정의 선택성에서 개선된 활성이나, 소정의 활성에서 개선된 선택성이 탈수소화에서 획득된다는 점도 본 발명의 또다른 의외의 이점이다. 이러한 촉매는 물 대 알킬방향족 화합물의 몰비가 낮은, 예컨대 10보다 낮고, 특히 최대 7보다 낮은 탈수소화 방법에서 수행된 경우 개선된 안정성을 또한 제공하는 경향이 있다.
- [0045] 본 발명의 탈수소화 방법에 의해 생성된 알케닐방향족 화합물은 중합 방법 및 공중합 방법에서의 단량체로서 사용될 수 있다. 예를 들면, 획득된 스티렌은 폴리스티렌, 스티렌/디엔 고무의 제조 등에서 사용될 수 있다. 본 발명에 의해 달성된 개선된 촉매 성능은 알케닐방향족 화합물의 제조방법을 보다 매력적으로 이끌어주며, 동시에 알케닐방향족 화합물 제조를 포함하고, 획득된 알케닐방향족 화합물의 알케닐방향족 화합물의 단량체 단위를 포함하는 중합체 및 공중합체의 제조에서의 후속 용도를 포함하는 방법을 보다 매력적으로 이끌어준다. 적용가능한 중합용 촉매, 중합 방법, 중합체 가공 방법 및 생성되는 중합체의 용도에 대해서는, 본원에 참조로서 인용되는 H F Marks, et al. (Ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Edition, New York, Volume 16, pp. 1-246 및, 이 문헌에 인용된 참조문헌을 참조하라.

실시예

- [0046] 본 발명을 하기의 비제한적인 실시예를 통해 설명하도록 하겠다.
- [0047] 실시예 1
- [0048] 하기 성분을 혼합해서 페이스트를 만들었다: 할로겐화 철의 열분해에 의해 만들어진 산화철[후고벤스 방식으로 재생된(Hoogovens Regenerated) 산화철, RIO-250형], 황색 산화철(Bayer, 920Z형), 세륨 카보네이트, 칼륨 카보네이트, 몰리브덴 트리옥사이드, 칼슘 카보네이트, 및 물(건조 혼합물의 총량에 대해 약 10 wt%). 페이스트를 압출하여 직경이 3 mm인 원통모양을 6 mm 길이로 절단하였다. 펠릿을 170°C에서 15시간 동안 공기 중에서 건조시킨 다음에, 825°C에서 1시간 동안 하소시켰다. 하소 후에, 촉매의 조성은, 존재하는 Fe₂O₃로서 계산했을 때 산화철 1몰당, 0.615몰의 칼륨, 0.12몰의 세륨, 0.0175몰의 몰리브덴, 0.025몰의 칼슘이었다. Fe₂O₃로서의 황색 산화철의 양은 촉매 중에 존재하는 Fe₂O₃로서 계산했을 때 산화철 총량(몰수)에 비해 8.8%였다.
- [0049] 연속형으로 작동되도록 고안된 반응기 내에서, 등은 시험 조건하에, 에틸벤젠으로부터 스티렌을 제조하기 위해 세가지 촉매 시료를 사용하였다. 시료는 세가지 별도의 시험에서 사용되었다. 각 시험에서, 조건은 절대 압력

76 kPa, 수증기 대 에틸벤젠 몰비 10, LHSV 0.65 l/l.h였다. 각 시험에서 안정한 조건에는 40시간 후에 도달 하였으며, 온도는 각 시험에서 에틸벤젠의 70몰% 전환이 달성되도록 선택되었다. 세가지 시험에서, 온도는 584.4℃, 582.6℃, 및 584.6℃로, 평균 583.9℃였다. 스티렌에 대한 선택성은 평균 94.4 몰%였다.

[0050] 수증기 대 에틸벤젠의 몰비를 10 대신에 5로 하고, 절대 압력을 76 kPa에서 40 kPa로 낮춘 것을 제외하고는, 앞 단락에서 기술된 바와 같이 실시한 세가지 별도의 시험에서, 에틸벤젠으로부터 스티렌을 제조하기 위해 세가지 촉매 샘플을 사용하였다. 세가지 시험에서, 온도는 596.8℃, 597.4℃, 및 596.8℃로, 평균 597.0℃였다. 스티렌에 대한 선택성은 평균 96.2 몰%였다.

[0051] 실시예 2

[0052] 첫번째 실험 디자인을 장치하고, 실시예 1에 기술된 실험 절차에 따라 실행했다. 실험 디자인에는 다음과 같이 변화를 주었다:

[0053] - 칼륨: 0.515, 0.565 및 0.615 몰/몰 Fe₂O₃,

[0054] - 칼슘: 0.025, 0.050 및 0.075 몰/몰 Fe₂O₃,

[0055] - 세륨: 0.050, 0.085 및 0.120 몰/몰 Fe₂O₃,

[0056] - 몰리브덴: 0.005, 0.0175 및 0.030 몰/몰 Fe₂O₃,

[0057] - 구리: 0, 0.050 및 0.100 몰/몰 Fe₂O₃,

[0058] - 크롬: 0, 0.050 및 0.100 몰/몰 Fe₂O₃, 및

[0059] - 황색 산화철: 산화철의 총량에 대해 0, 10 및 20 wt%, 그리고

[0060] - 하소 온도: 725, 825 및 925℃. 에틸벤젠으로부터 스티렌을 제조하는 것에 대한 영향을 시험했다.

[0061] 세륨 양이 증가하면, 페닐아세틸렌에 대한 선택성이 유의적으로 낮아지는 것으로 드러났다.

[0062] 첫번째 시험과는, 몰리브덴이 0.0175 몰/몰 Fe₂O₃의 고정된 양으로 존재하고, 구리와 크롬은 존재하지 않는 것을 달리한 두번째 실험 디자인을 장치하고 실행함으로써, 이러한 결과를 확인하였다.

[0063] 비교를 위해서, 할로젠화 철의 열분해에 의해 만들어진 산화철 대신에 페니만 적색 산화철을 사용한, 유사한 실험 디자인을 장치하고 실행하였다. 이 실험 디자인에 다음과 같이 변화를 주었다:

[0064] - 칼슘: 0.025, 0.075 및 0.125 몰/몰 Fe₂O₃,

[0065] - 세륨: 0.050, 0.075 및 0.100 몰/몰 Fe₂O₃, 및

[0066] - 몰리브덴: 0.010, 0.030 및 0.050 몰/몰 Fe₂O₃.

[0067] 칼륨의 양은 0.550 몰/몰 Fe₂O₃이었고, 구리와 크롬은 존재하지 않았으며, 하소 온도는 825℃였다. 세륨의 양이 증가해도, 페닐아세틸렌에 대한 선택성이 유의적으로 낮아지지 않는다는 것이 드러났다.