



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C08F 4/65 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0028328

(43) 공개일자 2007년03월12일

(21) 출원번호 10-2006-7018197

(22) 출원일자 2006년09월06일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년09월06일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/001030

(87) 국제공개번호 WO 2005/075521

국제출원일자 2005년02월02일

국제공개일자 2005년08월18일

(30) 우선권주장 10 2004 006 113.0

60/556,272

2004년02월06일

2004년03월24일

독일(DE)

미국(US)

(71) 출원인

바젤 폴리올레핀 게엠베하

독일 50389 베젤링, 브뤼러 슈트라쎄 60

(72) 발명자

미한, 샤랍

독일 65812 바트 소덴 암 에흐발트 18

헤세 미첼

독일 67549 보름스 바인비에슈트라쎄 10

(74) 대리인

김성기

김진희

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 촉매용 지지체의 제법

(57) 요약

본 발명은 촉매용 지지체의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 (a) 히드로겔을 제조하는 단계, (b) 히드로겔을 분쇄하여 미세한 미립자 히드로겔을 생성시키는 단계, (c) 미세한 미립자 히드로겔을 주성분으로 하는 슬러리를 생성시키는 단계, (d) 미세한 미립자 히드로겔을 포함하는 슬러리를 건조하여 촉매용 지지체를 생성시키는 단계를 포함하고, 상기 단계 (b)는 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 5 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 3 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔; 및/또는 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 40 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 12 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔; 및/또는 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 75 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 35 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔을 생성시키는 것인 방법이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

촉매용 지지체의 제조 방법으로서,

- (a) 히드로겔을 제조하는 단계,
 - (b) 히드로겔을 분쇄하여 미세한 미립자 히드로겔을 생성시키는 단계,
 - (c) 미세한 미립자 히드로겔을 주성분으로 하는 슬러리를 생성시키는 단계,
 - (d) 미세한 미립자 히드로겔을 포함하는 슬러리를 건조시켜 촉매용 지지체를 생성시키는 단계를 포함하고, 상기 단계 (b)는
 - 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 5 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 3 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔; 및/또는
 - 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 40 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 12 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔; 및/또는
 - 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 75 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 35 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔
- 을 생성시키는 것인 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 단계 (b)는, 입자의 총 부피를 기준으로, 히드로겔 입자의 90 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 35 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔을 생성시키는 것인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 단계 (b)에서 생성된 미세한 미립자 히드로겔은, 산화물로서 계산된, > 0 중량% 내지 ≤ 25 중량% 범위, 바람직하게는 8 중량% 내지 13 중량% 범위, 보다 바람직하게는 9 중량% 내지 12 중량% 범위의 고형분 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 (b)는, 입자의 총 부피를 기준으로, 히드로겔 입자의 40 부피% 이상, 바람직하게는 50 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 10 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔을 생성시키는 것인 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 (b)는, 입자의 총 부피를 기준으로, 히드로겔 입자의 10 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.8 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔을 생성시키는 것인 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 무기 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염, 바람직하게는 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 무기 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염은 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리에 첨가하는 것인 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 무기 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염은, 총 고형분 함량을 기준으로, ≤ 10 중량%, 바람직하게는 ≤ 5 중량%, 특히 바람직하게는 ≤ 2 중량%의 양으로 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리에 첨가하는 것인 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, AlOOH 는, 총 고형분 함량을 기준으로, 1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량%의 양으로 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리에 첨가하는 것인 방법.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 알칼리 토금속의 화합물, 바람직하게는 Ca(OH)_2 및 Mg(OH)_2 로 이루어진 군 중에서 선택된 알칼리 토금속의 화합물은, 총 고형분 함량을 기준으로, 1 중량% 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 2 중량% 내지 4 중량%의 양으로 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리에 첨가하는 것인 방법.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 히드록실메틸 셀룰로스는, 총 고형분 함량을 기준으로, 0.1 중량% 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 1 중량% 내지 2 중량%의 양으로 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리에 첨가하는 것인 방법.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 (c)에서, 슬러리의 고형분 함량은, 총 중량을 기준으로, ≤ 20 중량%, 바람직하게는 ≤ 15 중량%, 특히 바람직하게는 ≤ 10 중량%, 매우 특히 바람직하게는 8 중량% 내지 10 중량% 범위로 설정하는 것인 방법.

청구항 12.

제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 있어서, 미세한 미립자 히드로겔을 포함하는 슬러리의 건조 단계는 분무 건조 공정으로 수행하는 것인 방법.

청구항 13.

제1항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서, 입자의 총 부피를 기준으로, 건조 단계 후 얻어지는 지지체 입자의 ≤ 5 부피%, 바람직하게는 ≤ 2 부피%는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 25 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 14.

제1항 내지 제13항 중 어느 하나의 항에 있어서, 건조 단계 후 생성된 지지체 입자는 $1 \mu\text{m}$ 내지 $350 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $30 \mu\text{m}$ 내지 $150 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $40 \mu\text{m}$ 내지 $100 \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 15.

제1항 내지 제14항 중 어느 하나의 항에 기재된 방법에 따라 제조할 수 있는 촉매용 지지체.

청구항 16.

제15항에 있어서, 지지체의 규소 함량이 지지체의 총 중량을 기준으로 ≥ 10 중량%, 바람직하게는 25 중량%, 특히 바람직하게는 ≥ 30 중량%, 매우 특히 바람직하게는 ≥ 50 중량%인 촉매용 지지체.

청구항 17.

제15항 또는 제16항에 있어서, 지지체의 알루미늄 함량이 지지체의 총 중량을 기준으로 ≥ 10 중량%, 바람직하게는 25 중량%, 특히 바람직하게는 ≥ 30 중량%, 매우 특히 바람직하게는 ≥ 50 중량%인 촉매용 지지체.

청구항 18.

제15항 내지 제17항 중 어느 하나의 항에 기재된 촉매용 지지체의 촉매로서의 용도.

청구항 19.

제15항 내지 제17항 중 어느 하나의 항에 기재된 촉매용 지지체의, 올레핀의 중합 및/또는 공중합을 위한 담지형 촉매의 제조에서의 용도.

명세서

기술분야

본 발명은 촉매용 지지체를 제조하는 방법 및 이에 상응하는 촉매용 지지체에 관한 것이다.

배경기술

중합은 종종 기체상 또는 현탁 중합으로서 공업적으로 실행하는데, 이 중합의 경우 균일한 촉매는 단지 적합성만을 갖는다. 촉매가, 예를 들면 반응기 벽 등에 침적하는 결과와 함께, 응집(agglomeration)이 종종 발생한다. 더욱이, 균일한 촉매는 운반될 수 없는 미세 중합체 분말을 제공한다. 이는 정전기적으로 쉽게 하전될 수 있으며, 이는 분진 폭발을 유발할 수 있다. 이러한 이유로, 담지형 촉매가 개발되고 있다.

지지체 재료로서 무기 화합물, 예컨대 규소 산화물 또는 알루미늄 산화물, 예를 들면 실리카 겔 또는 개질된 실리카 겔을 포함하는 중합 촉매는 중합체 제조에 중요한 역할을 한다. 지지체 재료의 조성은, 촉매의 조성과 유사하게, 중합 공정에서 촉매의 성능, 촉매의 활성 및 형성된 중합체의 구조 및 특성에 중요한 영향을 미친다.

균일한 중합보다 지지체를 사용하는 경우 직면하게 되는 단점은 촉매의 활성 저하이다. 종래 기술로부터 알려진 입상 지지체(granular support)는, 예를 들면 저생산성 및 높은 미분 함량을 보유하는 데, 이는 비경제적인 공정을 유발한다.

촉매용 지지체 재료로서 실리카 겔을 제조하는 방법은 종래 기술에 잘 알려져 있다. 불포화 화합물의 중합을 위한 지지체 재료 및 촉매를 제조하는 기본 방법은, 예를 들면 DE-A 25 40 279에 개시되어 있다. 이는 입자 직경 1 mm 내지 8 mm를 갖는 구형 실리카 히드로겔로부터 개시한다.

WO 97/48742에는, 입자 크기 2 μm 내지 250 μm 및 비표면적 100 m^2/g 내지 1000 m^2/g 를 보유하고 있는 느슨하게 집합된 촉매 지지체 조성물이 개시되어 있으며, 상기 지지체 입자는 평균 입자 크기 30 μm 미만을 갖는 무기 화합물의 입자 및 이러한 입자들을 서로 느슨하게 결합시키는 결합체를 포함한다.

WO 97/48743은 평균 입자 크기 2 μm 내지 250 μm 및 비표면적 1 m^2/g 내지 1000 m^2/g 를 보유하고 있는 있는 것으로, 평균 입자 크기 3 μm 내지 10 μm 를 갖는 제1 입자를 분무 건조시킴으로써 제조되는, 취약한 응집된 촉매 지지체 입자에 관한 것이다. 응집된 촉매 지지체 입자를 생성하기 위한 제1 입자는 건식 및 임의로 습식-분쇄된(wet-milled) 수중의 무기 산화물 입자의 슬러리로서 제공된다.

EP 1 120 158에는, 1 μm 내지 10 μm 범위의 평균 입자 직경을 갖는 제1 입자로 구성되고 제1 입자들 간의 공극을 보유하는 입자로 구성되어 있는 미립자 무기 산화물을 지지체로서 포함하는 지글러-나타 유형(Ziegler-Natta type)의 촉매 시스템이 개시되어 있다.

그 취약한 응집된 촉매 지지체 입자의 단점은, 특히 그 입자는 미분 함량이 매우 높은 중합체를 생성한다는 점이다. 용어 "미분 함량(fine content)"이란 입자 크기 250 μm 미만을 갖는 중합체 분획을 의미한다.

높은 미분 함량은, 예를 들면 반응기 내의 중합 공정에서 또는 감압 공정 중에서 결점, 예를 들면 이송 중 중합체의 불량한 취급성, 및 예를 들면, 유동성과 관련하여 중합체 생성물이 지닌 문제점을 유발할 수 있다.

예를 들면, 높은 미분 함량은 미분이 반응기에서 정전기적으로 하전될 수 있을 있도록 유발하므로 침적물은 반응기 내에 형성되거나, 그 미분은, 특히 기체상 공정에서, 라인, 예를 들면 배출 라인에서 축적하여 그 라인을 차단한다. 이는 공플랜트의 중지(shutdown)를 요구할 수 있다. 더욱이, 높은 미분 함량은, 특히 현탁 공정에서, 예를 들면 하류 영역에서 문제를 야기할 수 있다. 이로써, 높은 미분 함량은 용매, 예컨대 탄화수소와 함께, 또는 예를 들면 중합에 첨가되는 핵산과 함께 그 미분이, 예를 들면 감압 용기에서 중합체의 교착(conglutination)을 유발하도록 야기할 수 있다.

더욱이, 높은 미분 함량은, 특히 공기식 이송의 경우, 중합체 이송에 악영향을 미칠 수 있다. 추가로, 중합체의 이송 라인에서 또는 예를 들면, 호퍼(hopper) 내 중합체의 저장 중에 높은 미분 함량은 미분의 분리 또는 정전기적 하전을 야기할 수 있다. 전정기적 하전은 중합체의 이송 또는 저장 중에 분진 폭발을 유발할 수 있다. 추가로, 높은 미분 함량은 중합체의 유동성 또는 트리클링(trickling) 특성에 악영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 손상된 유동성은 압출기, 특히 압출기 스크류에서의 문제를 일으킬 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명자의 목적은 상기 언급한 종래 기술의 문제점 중 하나 이상을 극복하는, 촉매용 지지체를 제조하는 방법 및 촉매용 지지체 그 자체를 제공하는 데 있다.

본 발명자들은 이러한 목적이 촉매용 지지체를 제조하는 방법에 의해 달성된다는 점을 발견하였으며, 상기 방법은

(a) 히드로겔을 제조하는 단계,

(b) 히드로겔을 분쇄하여 미세한 미립자 히드로겔을 생성시키는 단계,

(c) 미세한 미립자 히드로겔을 주성분으로 하는 슬러리를 생성시키는 단계,

(d) 미세한 미립자 히드로겔을 포함하는 슬러리를 건조하여 촉매용 지지체를 생성시키는 단계

를 포함하고, 상기 단계 (b)는

- 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 5 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 3 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔; 및/또는

- 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 40 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 12 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔; 및/또는

- 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 75 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 35 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 미세한 미립자 히드로겔

을 생성시킨다.

본 발명 방법의 유리한 실시양태는 첨부된 청구 범위에서 설정되어 있다.

본 발명은 본 발명에 따라 제조될 수 있는 촉매용 지지체를 추가로 제공하고, 또한 담지형 촉매를 제조하기 위한 그 지지체의 용도, 특히 올레핀 중합 및/또는 공중합을 위한 담지형 촉매를 제조하기 위한 그 지지체의 용도를 제공한다.

본 발명의 목적에 있어서, 지지체는 본 발명의 방법에 따라 제조될 수 있는 입자이다. 이러한 입자는 촉매용 지지체로서 작용할 수 있다. 게다가, 본 발명에 따라 제조될 수 있는 입자 자체는 촉매 활성을 가질 수 있다.

단계 (b)에서 생성된 입자는 히드로겔이고, 크세로겔(xerogel) 입자 또는 산화물 입자가 아닌 것이 바람직하다. 입자 크기, 직경 또는 평균 입자 크기에 관한 데이터는 히드로겔 입자에 기초한 것이다.

히드로겔은 무기 수산화물의 수분-함유 겔, 특히 3차원 망상구조(network)로서 존재하는 규소를 주성분으로 하는 것이다. 크세로겔은, 겔의 수분 함량이 겔의 총 중량을 기준으로 하여 40 중량% 미만이 되도록, 수분이 예를 들면 용매 교환 또는 건조에 의해 제거되어 있는 겔이다.

본 발명에 따라 제조할 수 있는 히드로겔의 수분 함량은 히드로겔의 총중량을 기준으로 80 중량% 이상인 것이 바람직하고, 90 중량% 이상인 것이 보다 바람직하다.

본 발명의 목적에 있어서, 용어 "히드로겔"이란 지지체, 바람직하게는 무기 수산화물을 주성분으로 하는 것을 생성시키는 데 적합한 모든 히드로겔을 의미한다. 용어 "히드로겔"이란, 규소-함유 출발 물질을 주성분으로 하는 히드로겔을 의미하는 것이 바람직하고, 실리카를 주성분으로 하는 히드로겔을 의미하는 것이 특히 바람직하다.

실리카 히드로겔의 제조는 물 유리로부터의 산성 또는 염기성 침전법으로 수행하는 것이 바람직하다. 그 히드로겔은 나트륨 또는 칼륨 물 유리 용액을 미네랄 산, 예를 들면 황산의 트위스팅 스트림 내로 도입함으로써 제조하는 것이 바람직하다. 이어서, 형성된 실리카 히드로졸은 노즐에 의해 기체상 매질 내로 분무한다. 여기서 사용된 노즐 단부는, 히드로졸을 기체상 매질 중에서 고형화시킨 후, 노즐 선택에 의해, 예를 들면 1 mm 내지 20 mm 범위 내에서 변할 수 있는 평균 입자 크기를 보유하는 히드로겔 입자를 유도한다. 히드로겔 입자는, 바람직하게는 2 mm 내지 10 mm 범위, 더욱 바람직하게는 5 mm 내지 6 mm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 히드로겔 입자의 세척 공정은 임의의 방식으로, 바람직하게는 연속 역류 방법으로 온도 약 50°C - 80°C 를 갖는 약한 암모니아성 물을 사용하여 수행할 수 있다.

바람직한 실시양태에서, 히드로겔 입자는, 지지체의 소공 부피, 표면적 및/또는 평균 소공 반경을 조정 가능하게 하는 알칼리 용액으로 실시한 세척 공정 전 및/또는 후, 1 시간 내지 100 시간 범위, 바람직하게는 5 시간 내지 30 시간 범위의 노화(aging) 단계를 임의로 처리할 수 있다.

히드로겔 입자는 체로 선별할 수 있고, 바람직한 직경을 갖는 분획을 분리할 수 있다.

본 발명에 따른 히드로겔은 물 또는 또다른 용매 중의 산화물 및/또는 크세로겔의 슬러리로부터 형성되지 않는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 히드로겔은 상기 기술된 방법에 의해 제조되는 실리카 히드로겔인 것이 바람직하다.

히드로졸을 분무 건조시키는 공정과는 별도로, 히드로겔을 제조하기 위한, 종래 기술로부터 공지된 또다른 방법을 이용하는 것이 마찬가지로 가능하다. 예를 들면, 규소-함유 출발 물질, 예컨대 알칼리 금속 실리케이트, 알킬 실리케이트 및/또는 알콕시실란으로부터, 종래 기술로부터 알려진 방식으로 제조될 수 있는, 예를 들면 히드로겔, 바람직하게는 실리카 히드로겔이, 마찬가지로 본 발명에 따른 지지체를 제조하는데 사용될 수 있다.

사용될 수 있는 히드로겔 입자의 크기는 광범위한 범위, 예를 들면 수 마이크로미터 내지 수 센티미터 범위 내에서 변할 수 있다. 사용될 수 있는 히드로겔 입자의 크기는 바람직하게는 1 mm 내지 20 mm 범위 내에 있지만, 히드로겔 케이크(cake)를 사용하는 것이 마찬가지로 가능하다. < 6 mm 범위 내의 크기를 갖는 히드로겔 입자를 사용하는 것이 유리하다. 이 입자는, 예를 들면 입상 지지체의 제조에서 부산물로서 얻어진다.

단계 (a)에 따라 제조될 수 있는 히드로겔은 바람직하게는 실질적으로 구형이다. 더욱이, 단계 (a)에 따라 제조될 수 있는 히드로겔은 평활한 표면을 갖는다. 단계 (a)에 따라 제조될 수 있는 실리카 히드로겔은 SiO_2 로서 계산하여 10 중량% 내지 25 중량% 범위, 바람직하게는 약 17 중량% 범위의 고형분 함량을 갖는 것이 바람직하다.

단계 (b)에서 제조된 미세한 미립자 히드로겔은 산화물로서 계산하여, 바람직하게는 > 0 중량% 내지 ≤ 25 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 5 중량% 내지 15 중량% 범위, 특히 8 중량% 내지 13 중량% 범위, 특히 바람직하게는 9 중량% 내지 12 중량% 범위, 매우 특히 바람직하게는 10 중량% 내지 11 중량% 범위의 고형분 함량을 갖는다. 단계 (b)에서, SiO_2 로서 계산하여, > 0 중량% 내지 ≤ 25 중량% 범위, 바람직하게는 5 중량% 내지 15 중량% 범위, 보다 바람직하게는 8 중량% 내지 13 중량% 범위, 특히 바람직하게는 9 중량% 내지 12 중량% 범위, 매우 특히 바람직하게는 10 중량% 내지 11 중량% 범위의 고형분 함량을 갖는 미세한 미립자 실리카 히드로겔을 생성시키도록 제시되는 것이 특히 바람직하다. 고형분 함량은 희석, 예컨대 탈이온수의 첨가에 의해 설정하는 것이 바람직하다.

히드로겔은 분쇄되어 미세한 미립자 히드로겔을 생성한다. 본 발명에 따르면, 히드로겔은 분쇄되어 매우 미세한 입자를 생성한다. 본 발명에 따르면, 단계 (b)는

- 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 5 부피% 이상이 > 0 μm 내지 ≤ 3 μm 범위의 입자 크기를 갖는 히드로겔; 및/또는
 - 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 40 부피% 이상이 > 0 μm 내지 ≤ 12 μm 범위의 입자 크기를 갖는 히드로겔; 및/또는
 - 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 75 부피% 이상이 > 0 μm 내지 ≤ 35 μm 범위의 입자 크기를 갖는 히드로겔
- 를 생성시킨다.

본 발명의 목적에 있어서, 부피% 또는 중량%가 언급되는 경우, 부피% 또는 중량%의 각 비율은 이 비율이 각 총 조성물을 기준으로 100 부피% 또는 100 중량%를 초과하지 않도록 선택되는 것이 당연하다.

본 발명에 따라 분쇄되는 것으로 히드로겔 입자로부터 제조될 수 있는 지지체의 장점은 바람직하게는 치밀한 마이크로구조를 갖는 지지체로부터 발생한다. 특정 이론에 한정하고자 하는 것은 아니지만, 본 발명에 따른 히드로겔 입자는 지지체 형성에서 높은 충전 밀도(packing density)로 응집될 수 있는 것으로 추정된다.

단계 (b)에 따라 생성될 수 있는 히드로겔 입자로부터, 본 발명에 따라 제조될 수 있는 지지체를 포함하는 촉매 시스템은 유리하게도 매우 우수한 생산성을 갖는다.

미세한 미립자 히드로겔의 바람직한 입자 크기 분포는, 입자의 총 부피를 기준으로, 히드로겔 입자의 75 부피% 이상, 바람직하게는 80% 부피% 이상, 더욱 바람직하게는 90 부피% 이상이 > 0 μm 내지 ≤ 35 μm 범위, 바람직하게는 > 0 μm 내지 ≤ 30 μm 범위, 더욱 바람직하게는 > 0 μm 내지 ≤ 25 μm 범위, 특히 > 0 μm 내지 ≤ 20 μm 범위, 더욱 바람직하게는 > 0

μm 내지 $\leq 18 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 16 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 15 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 14 \mu\text{m}$ 범위, 매우 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 13 \mu\text{m}$ 범위, 특별히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 12 \mu\text{m}$ 범위, 가장 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 11 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 분포이다.

미세한 미립자 히드로겔의 더욱 바람직한 입자 크기 분포는, 입자의 총 부피를 기준으로, 히드로겔 입자의 75 부피% 이상, 바람직하게는 80% 부피% 이상, 더욱 바람직하게는 90 부피% 이상이 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 35 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 30 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 25 \mu\text{m}$ 범위, 특히 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 20 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 18 \mu\text{m}$ 범위, 더욱더 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 16 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 15 \mu\text{m}$ 범위, 매우 특히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 13 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 특히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 14 \mu\text{m}$ 범위, 매우 특히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 13 \mu\text{m}$ 범위, 특별히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 12 \mu\text{m}$ 범위, 가장 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 11 \mu\text{m}$ 범위 입자 크기를 갖는 분포이다.

미세한 미립자 히드로겔의 특히 바람직한 입자 크기 분포는, 입자의 총 부피를 기준으로, 히드로겔 입자의 75 부피% 이상, 바람직하게는 80% 부피% 이상, 더욱 바람직하게는 90 부피% 이상이 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 35 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 30 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 25 \mu\text{m}$ 범위, 특히 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 20 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 18 \mu\text{m}$ 범위, 더욱더 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 16 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 15 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 특히 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 14 \mu\text{m}$ 범위, 매우 특히 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 13 \mu\text{m}$ 범위, 특별히 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 12 \mu\text{m}$ 범위, 가장 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 11 \mu\text{m}$ 범위 입자 크기를 갖는 분포이다.

본 발명에 따른 히드로겔 입자로부터 제조될 수 있는 지지체는 높은 균일도를 갖는 것이 바람직하다. 지지체의 높은 균일도는, 지지체에 대한 촉매의 도포가 마찬가지로 매우 균일하게 실행될 수 있고 중합 생성물이 보다 높은 분자량을 보유할 수 있도록 유도할 수 있다.

미세한 미립자 히드로겔이 좁은 입자 크기 분포를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 입자의 총 부피를 기준으로 히드로겔 입자의 40 부피% 이상, 바람직하게는 50 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 10 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 8 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 7 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 6.5 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 6 \mu\text{m}$ 범위, 매우 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 5.5 \mu\text{m}$ 범위, 특별히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 5 \mu\text{m}$ 범위, 가장 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 4.5 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 가질 수 있다.

더욱 바람직하게는, 입자의 총 부피를 기준으로 히드로겔 입자의 40 부피% 이상, 바람직하게는 50 부피% 이상이 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 10 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 8 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 7 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 6.5 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 특히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 6 \mu\text{m}$ 범위, 매우 특히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 5.5 \mu\text{m}$ 범위, 특별히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 5 \mu\text{m}$ 범위, 가장 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 4.5 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는다.

더욱 바람직하게는, 입자의 총 부피를 기준으로 히드로겔 입자의 40 부피% 이상, 바람직하게는 50 부피% 이상이, $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 10 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 8 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 7 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 6.5 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 특히 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 6 \mu\text{m}$ 범위, 매우 특히 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 5.5 \mu\text{m}$ 범위, 특별히 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 5 \mu\text{m}$ 범위, 가장 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 4.5 \mu\text{m}$ 범위 입자 크기를 갖는 것이 유리하다.

입자의 총 부피를 기준으로 히드로겔 입자의 5 부피% 이상, 바람직하게는 7.5 부피% 이상, 특히 바람직하게는 10 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.8 \mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 범위 입자 크기를 갖는 것이 유리하다. 입자의 총 부피를 기준으로 히드로겔 입자의 5 부피% 이상, 바람직하게는 7.5 부피% 이상, 특히 바람직하게는 10 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.4 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.2 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.0 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.8 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.6 \mu\text{m}$ 범위, 매우 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.5 \mu\text{m}$ 범위 입자 크기를 갖는 것이 특히 바람직하다.

입자의 총 부피를 기준으로 히드로겔 입자의 5 부피% 이상, 바람직하게는 7.5 부피% 이상, 특히 바람직하게는 10 부피% 이상이 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.8 \mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 범위 입자 크기를 갖는 것이 더욱더 유리하다. 입자의 총 부피를 기준으로 히드로겔 입자의 5 부피% 이상, 바람직하게는 7.5 부피% 이상, 특히 바람직하게는 10

부피% 이상이 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.4 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.2 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.0 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.8 \mu\text{m}$ 범위, 더욱더 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.6 \mu\text{m}$ 범위, 매우 특히 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.5 \mu\text{m}$ 범위 입자 크기를 갖는 것이 특히 유리하다.

입자의 총 부피를 기준으로 히드로겔 입자의 5 부피% 이상, 바람직하게는 7.5 부피% 이상, 특히 바람직하게는 10 부피% 이상이 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.8 \mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 범위 입자 크기를 갖는 것이 특히 유리하다. 입자의 총 부피를 기준으로 히드로겔 입자의 5 부피% 이상, 바람직하게는 7.5 부피% 이상, 특히 바람직하게는 10 부피% 이상이 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.4 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.2 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.0 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.8 \mu\text{m}$ 범위, 더욱더 바람직하게는 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.6 \mu\text{m}$ 범위, 매우 특히 바람직하게는 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.5 \mu\text{m}$ 범위 입자 크기를 갖는 것이 특히 유리하다. 입자의 총 부피를 기준으로 히드로겔 입자의 10 부피% 이상이 $\geq 0.5 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 3 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $\geq 0.5 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 범위 입자 크기를 갖는 것이 매우 유리하다.

단계 (b)는, 바람직하게는 좁은 입자 크기 분포를 갖는,

- 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 10 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2.0 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.8 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.6 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 것; 및/또는

- 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 50 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 8 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 7 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 5 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 4 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 것; 및/또는

- 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 90 부피% 이상이 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 21 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 16 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 14 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 12 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 것

을 포함하는 바람직한 좁은 입자 크기 분포를 보유하고 있는 미세 미립자 히드로겔을 생성시키는 것이 바람직하다.

추가로, 단계 (b)는

- 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 5 부피% 이상이 $\geq 2 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 가질 수 있는 미세한 미립자 히드로겔; 및/또는

- 입자의 총 부피를 기준으로, 입자의 10 부피% 이상이 $\geq 1 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 가질 수 있는 미세한 미립자 히드로겔

을 생성시키는 것이 바람직하다.

히드로겔은 $\geq 1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 8 \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 히드로겔은 바람직하게는 $\geq 1.2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 6 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 $\geq 1.5 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 5 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $\geq 2 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 4 \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖는다.

본 발명에 따른 인용된 입자 크기는 본 발명의 관점에서 히드로겔 입자에 관한 것이고, 바람직하게는 물이 제거된 겔 또는 산화물의 입자에 관한 것이 아니다. 히드로겔 입자의 크기는 겔을 건조하여 미건조된 히드로겔 크기의 1/10로 감소할 수 있다. 본 발명에 따른 히드로겔 입자의 인용된 크기는, 바람직하게는 분쇄하기 전에 물이 제거되지 않은 히드로겔에 관한 것이다. 인용된 입자 크기는, 바람직하게는 물 또는 또다른 용매 중의 무기 산화물, 산화물-수산화물 및/또는 크세로겔의 슬러리로부터 형성되는 입자에 관한 것이 아니다. 그러므로, 본 발명에 따라 제조될 수 있는 히드로겔 입자의 지시된 크기는 바람직하게는 종래 기술에서 사용된 입자와는 상당히 다른 입자에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 단계 (b)에서 히드로겔을 분쇄하는 것이 바람직하다. 이러한 분쇄 단계 동안, 무기 산화물, 산화물-수산화물 및/또는 크세로겔의 첨가물이 히드로겔에 첨가될 수 있다. 히드로겔은, 바람직하게는 수분 및/또는 습식 분쇄되어 미세한 미립자 히드로겔을 생성한다. 수분 또는 습식 분쇄는, 바람직하게는 분쇄 포인트까지 건조되지 않고/않거나 바람직하

게는 분쇄 이전에 수분이 제거되지 않는 히드로겔의 분쇄에 관한 것이다. 추가로, 분쇄 단계의 조건은, 바람직하게는 분쇄 공정 동안 히드로겔로부터 수분이 제거되지 않도록 선택된다. 바람직하게는, 히드로겔은 단계 (b)에서 건식 분쇄되지 않는다.

"산화물-수산화물"은, 본 발명의 목적에 있어서, 수분이 화합물로부터 제거되어 상응하는 산화물을 형성하는 일 없이, 히드로겔보다 낮은 수분 함량을 갖는 화합물이다.

히드로겔의 분쇄 공정은 적합한 밀, 예를 들면 핀 밀(pin mill) 또는 충격 플레이트 밀(impingement plate mill)에서 수행할 수 있다. 즉, 히드로겔은 교반형 볼 밀(stirred ball mill)에서 습식 분쇄하는 것이 바람직하다. 히드로겔의 분쇄 공정은 하나의 단계 및/또는 하나의 밀에서 수행할 수 있거나, 또는 다수의 단계 및/또는 상이한 밀들에서 수행할 수 있다. 히드로겔을 미세하게 분쇄하기 전에, 히드로겔은 예비 조쇄(crushing) 공정 또는 예비 분쇄 공정으로 처리할 수 있다.

촉매용 지지체의 이로운 특성은 본 발명에 따라 미세하게 분쇄된 히드로겔 입자로부터 발생한다. 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 지지체는, 촉매 화합물의 도포 후, 바람직한 실시양태에서 놀랍도록 높은 생산성을 갖는 담지형 촉매를 유도한다. 이는, 전체적인 교시내용에 따르면, 매우 작고 미세하게 분쇄된 히드로겔 입자가, 촉매의 생산성의 감소를 야기하는 매우 높은 충전 밀도를 갖는 지지체 입자를 유도하기 때문에, 매우 놀라운 것이다.

미세한 미립자 히드로겔 입자는 분쇄 공정 후 체로 선별할 수 있다. 미세한 미립자 히드로겔은 미세한 미립자 수분 히드로겔, 바람직하게는 실리카 히드로겔을 포함하는 슬러리로 전환된다. 슬러리의 제조는, 예를 들면 고형분 함량의 설정, pH의 설정, 점도의 설정, 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염, 첨가제 및/또는 충전제의 첨가를 포함할 수 있다.

이로운 실시양태에서, 첨가제는 단계 (b), 특히 분쇄 공정 전에 슬러리 및/또는 히드로겔에 첨가할 수 있다. 단계 (b)에서의 첨가는, 본 발명의 목적에 있어서, 첨가제가 분쇄 공정 전에 첨가되는 것이 바람직하고, 히드로겔과 함께 분쇄되는 것이 바람직하다는 것을 의미하는 것이 바람직하다. 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염, 첨가제 및/또는 충전제로 구성된 군으로부터 선택된 물질의 첨가 및/또는 pH의 조절은 본 발명의 공정 중 단계 (b)에 제공될 수 있는 것이 유리하다.

적합한 무기 수산화물, 산화물-수산화물 및/또는 산화물은, 예를 들면 규소, 알루미늄, 티탄, 지르코늄 및 주기율표의 I 또는 II 족의 금속의 수산화물, 산화물-수산화물 및 산화물 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 무기 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염. 바람직하게는 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 무기 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염을 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리에 첨가하는 것이 바람직하다. Al_2O_3 , AlOOH , AlPO_4 및 ZrO_2 로 구성된 군으로부터 선택된 무기 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염이 매우 특히 바람직하다. 또한 산화마그네슘 및/또는 시트상(sheet) 실리케이트가 바람직하다. 또한, 혼성 산화물, 예컨대 알루미늄 실리케이트 또는 마그네슘 실리케이트를 사용하는 것이 가능하다. 새로 제조된 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염뿐만 아니라 상업적으로 이용가능한 조성물을 첨가하는 것이 가능하다. 습식 분쇄된 무기 수산화물, 산화물-수산화물 및/또는 산화물을 히드로겔 및/또는 슬러리에 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 방법은 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 건식-분쇄된 무기 산화물의 첨가 없이 제조될 수 있는 히드로겔 및/또는 슬러리를 제공할 수 있다.

첨가될 수 있는 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염의 비율은 폭넓은 범위 내에서 변할 수 있다. 첨가될 수 있는 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염의 비율은, 히드로겔 및/또는 슬러리의 총 고형분 함량을 기준으로 1 중량% 내지 70 중량% 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 무기 수산화물, 산화물-수산화물, 산화물 및/또는 염을 총 고형분 함량을 기준으로 ≤ 10 중량%, 바람직하게는 ≤ 5 중량%, 특히 바람직하게는 ≤ 2 중량%의 양으로 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리에 첨가하는 것이 바람직하다. 알루미늄 화합물은, 보다 높은 중량 비율로 첨가할 수 있는 것이 유리하다.

본 발명에 따르면, 알루미늄의 화합물, 예컨대 AlOOH (슈도보헤마이트(pseudoboehmite)), AlPO_4 및 ZrO_2 를 히드로겔 및/또는 슬러리에 첨가하는 것이 바람직하다. AlOOH 를 총 고형분 함량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량%의 양으로 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리에 첨가하는 것이 바람직하다. AlOOH 를 총 고형분 함량을 기준으로 3 중량% 내지 18 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 6 중량% 내지 12 중량%, 특히 바람직하게는 6 중량% 내지 10 중량%의 양으로 히드로겔 및/또는 슬러리에 첨가하는 것이 보다 바람직하다.

수산화물 화합물, 특히 AlOOH 의 첨가에 인용된 중량% 수치는, 달리 지시되어 있지 않는 한, 산화물, 특히 Al_2O_3 으로서 계산되고, 산화물로서 계산된 총 고형분 함량을 기준으로 한다.

추가로, Al_2O_3 은 총 고형분 함량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량%의 양으로 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리에 첨가할 수 있다. Al_2O_3 을 총 고형분 함량을 기준으로 3 중량% 내지 18 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 6 중량% 내지 12 중량%, 특히 바람직하게는 6 중량% 내지 10 중량%의 양으로 히드로겔 및/또는 슬러리에 첨가하는 것이 더욱 바람직하다. 알루미늄 화합물은, 예를 들면 회사명 사솔(Sasol Ltd.) 및 나발텍(Nabaltec) GmbH로부터 얻을 수 있는 것으로서, 상업적으로 이용가능한 제품 푸랄(Pural) SB, 디퍼퍼릴(Disperal) 및/또는 아피랄(Apyral)의 형태로 첨가할 수 있다.

AlPO_4 는 폭 넓은 다양한 중량 비율로, 예를 들면 총 고형분 함량을 기준으로 하여 30 중량% 내지 70 중량%의 양으로 히드로겔 및/또는 슬러리에 첨가할 수 있다.

추가로, 지르코늄의 수산화물, 산화물-수산화물 및/또는 산화물, 예컨대 수산화지르코늄 및/또는 ZrO_2 을 히드로겔 및/또는 슬러리에 첨가할 수 있다. 수산화지르코늄 및/또는 ZrO_2 은 습식 분쇄되는 것이 바람직하다. ZrO_2 을 총 고형분 함량을 기준으로 하여 1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 6 중량%의 양으로 히드로겔 및/또는 슬러리에 첨가하는 것이 바람직하다.

첨가될 수 있는 수산화물, 산화물-수산화물 및/또는 산화물은 습식 분쇄되는 것이 바람직하다. 추가로, 수산화물, 산화물-수산화물 및/또는 산화물은 1 μm 내지 10 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다. 수산화물, 산화물-수산화물 및/또는 산화물은, 단계 (b)의 히드로겔과 함께 분쇄할 수 있고/있거나, 별도로 바람직하게는 습식 분쇄할 수 있지만, 또한 단계 (c)에서 임의로 첨가되어 분쇄, 바람직하게는 습식 분쇄될 수 있는 수산화물, 산화물-수산화물 및/또는 산화물 및 그 미세하게 분쇄된 히드로겔을 포함하는 슬러리를 본 발명에 따라 제공할 수 있다. 히드로겔 및/또는 슬러리의 분쇄 공정은 다수의 회수로 반복할 수 있다.

바람직한 실시양태에서, 알칼리 토금속의 화합물, 바람직하게는 알칼리 토금속 수산화물 및 산화물로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물, 예컨대 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 산화마그네슘 및 산화칼슘으로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물은 단계 (b)에서 첨가할 수 있다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및/또는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 을 총 고형분 함량을 기준으로 하여 1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 4 중량%의 양으로 단계 (b)의 히드로겔에 첨가하는 것이 바람직하다.

추가로, 거대 유기 분자, 예를 들면, 중합체, 히드록시셀룰로스, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리아민, 음이온 및/또는 양이온 계면활성제는, 하소 처리, 바람직하게는 산화성 대기 중에서 하소 처리 후 공극을 형성함으로써 특히 지지체 구조를 최적화시키기 위한 주형(template)으로서 슬러리 및/또는 히드로겔에 첨가할 수 있다.

단계 (c)에서는 수성 슬러리를 제조하는 것이 바람직하다. 그러나, 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리의 용매는 적어도 부분적으로 교체할 수 있다. 예를 들면 히드로겔 및/또는 수성 슬러리는 유기 용매, 예컨대 지방족 알콜, 바람직하게는 톨루엔 및/또는 메탄올/글리세롤 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 용매의 교체는 히드로겔 및/또는 슬러리의 총 중량을 기준으로 하여 물의 50 중량% 이하의 교체를 포함한다. 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리는, 바람직하게는 히드로겔 및/또는 슬러리의 총 중량을 기준으로 하여 약 50 중량% 이상의 수분 함량을 갖는다. 지지체 입자의 분무 건조 공정은, 예를 들면 수성 용액으로부터 수행되지만, 분무 건조 공정 전에 용매의 적어도 일부를 교체하는 것이 이로울 수 있다.

단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리의 pH는 변할 수 있지만, 히드로겔 및/또는 슬러리의 pH는 중성 내지 염기성 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 히드로겔 및/또는 슬러리의 pH는 8 내지 11 범위의 수치로 설정할 수 있는 것이 유리하고, 조정 후의 슬러리 pH는 8 내지 10 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 히드로겔 및/또는 슬러리 pH의 조절은 적합한 산 또는 염기, 바람직하게는 NH_4OH 에 의해 수행할 수 있다.

또한, 입자 형성 공정, 예를 들면 분무 건조 공정을 보조할 수 있고/있거나, 입자의 응집력을 개선시킬 수 있는 결합제를 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리에 첨가하는 것이 가능하다. 사용된 결합제는 매우 미세한 무기 산화물 입자, 예를 들면 콜로이드성 무기 산화물 입자일 수 있다. 그러나, 또한, 보조제, 예를 들면 중합체, 예컨대 셀룰로스 유도체, 폴리

스티렌 및/또는 폴리메틸 메타크릴레이트를 결합제로서 첨가하는 것도 가능하다. 히드록실메틸셀룰로스를 총 고형분 함량을 기준으로 하여 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 1 중량% 내지 2 중량%의 양으로 단계 (b)의 히드로겔 및/또는 단계 (c)의 슬러리에 첨가하는 것이 유리하다.

단계 (c)의 슬러리 점도는 변경할 수 있는 것이 유리하다. 슬러리의 점도는, 예를 들면 알칼리 토금속의 화합물, 바람직하게는 알칼리 토금속의 수산화물 및 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 화합물, 예를 들면 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 산화마그네슘 및 산화칼슘으로 구성된 군으로부터 선택된 화합물을 첨가함으로써 증가시킬 수 있다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및/또는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 을 총 고형분 함량을 기준으로 하여 1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 4 중량%의 양으로 단계 (c)의 슬러리에 첨가하는 것이 바람직하다. 슬러리의 점도는, 예를 들면 분무 건조 공정에 의해 생성되는 지지체 입자의 입자 크기에 유의적인 영향을 미친다.

촉매용 지지체의 제법에서의 중요한 인자는 슬러리의 고형분 함량이다. 보통 총 중량을 기준으로 하여 10 중량% 내지 25 중량% 범위로 높은 고형분 함량을 사용한다. 본 발명에 따르면, 건조 공정 전 단계 (c)에서, 슬러리의 고형분 함량은 ≤ 20 중량%, 바람직하게는 ≤ 15 중량%, 더욱 바람직하게는 ≤ 12 중량%, 특히 바람직하게는 ≤ 10 중량%, 더욱 특히 바람직하게는 5 중량% 내지 10 중량% 범위, 매우 특히 바람직하게는 8 중량% 내지 10 중량% 범위로 설정된다.

놀랍게도, 슬러리의 낮은 고형분 함량은 매우 유리한 입자 직경을 갖는 지지체 입자를 유도한다.

입자의 크기는, 여과 공정 및/또는, 예를 들면 적합한 크기의 체(sieve)에 의한 체 선별 공정으로 슬러리를 처리함으로써, 건조 공정 전에 재조절할 수 있다.

공정 단계 (a) 내지 단계 (d)가 실행되는 순서는, 본 발명에 따르면, 기술된 순서에 제한되어 있는 것은 아니지만, 지시된 순서대로 단계를 실행하는 것이 바람직하다.

미세한 미립자 히드로겔을 포함하는 슬러리를 건조하여 지지체를 생성시키는 공정은, 바람직하게는 분무 건조 공정으로 수행하는 것이 바람직하다. 그러나, 또한, 본 발명에 따르면, 다른 방법, 열 건조 공정, 감압 건조 공정 및/또는 유기 용매에 의해 물을 추출시키는 공정으로 건조 공정을 수행하는 것이 바람직할 수도 있다. 추가로, 미세한 미립자 히드로겔을 포함하는 슬러리를 건조하는 공정은, 또한 적합한 방법들의 조합으로 실행할 수도 있다. 추가로, 분무 건조된 지지체 입자는, 예를 들면 추가로 열적으로 건조시킬 수 있다. 미세한 미립자 히드로겔을 포함하는 슬러리를 건조하는 공정은 분무 건조 공정으로 실행하는 것이 바람직하다.

지지체 입자는, 미세한 미립자 히드로겔을 포함하는 슬러리를 분무 건조함으로써 제조하는 것이 바람직하다. 분무 건조 조건은 폭 넓은 범위 내에서 다양할 수 있다. 분무 건조 후 지지체 입자의 특성은 슬러리의 특성에 의해 크게 좌우되므로, 개별적인 분무 건조 파라미터는 지지체 특성을 결정하는데 특히 중요하지 않다. 지지체 입자의 소정의 특성, 예를 들면, 온도, 기류, 기체 유입 및 배출 온도 및/또는 초기 및 최종 수분 함량을 달성하기 위한 분무 건조 파라미터의 설정은 당업자에게 알려져 있으며, 장치의 성질에 따라 선택된다.

분무 건조 공정에 의해 이롭게 제조될 수 있는 지지체 입자는 일반적으로 타원형, 즉 구형의 형상을 갖는다. 분무 건조 후 지지체의 소정의 평균 입자 크기는 폭 넓은 범위 내에서 다양할 수 있고 지지체 용도에 부합하도록 적절하게 일치시킬 수 있다. 그러므로, 지지체의 평균 입자 크기는, 예를 들면 다양한 중합 공정의 요건을 충족시키도록 설정할 수 있다.

바람직하게는 분무 건조에 의해 생성되는 지지체 입자는 1 μm 내지 350 μm 범위, 바람직하게는 30 μm 내지 150 μm 범위, 특히 바람직하게는 40 μm 내지 100 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 분무 건조에 의해 생성되는 것인 바람직한 지지체 입자는 30 μm 내지 90 μm 범위, 더욱 바람직하게는 40 μm 내지 70 μm 범위, 특히 바람직하게는 40 μm 내지 50 μm 범위 및 매우 특히 바람직하게는 40 μm 내지 55 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것이 특히 바람직하다.

입자의 총 부피를 기준으로 지지체 입자의 70 부피% 내지 90 부피%, 바람직하게는 입자의 80 부피%가 $\geq 40 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 90 \mu\text{m}$ 범위의 평균 분자 크기를 갖는 것이 특히 바람직하다.

슬러리 중합 공정에 의한 중합에 사용되는 것이 바람직한 지지체 입자는 바람직하게는 350 μm 이하의 평균 입자 크기를 갖고, 특히 바람직하게는 30 μm 내지 150 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 바람직하게는 기체상 유동층 공정에 의한 중합에 사용되는 것이 바람직한 지지체 입자는 바람직하게는 30 μm 내지 120 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 바람직하게는 현탁 공정에서의 중합에 사용되는 것이 바람직한 지지체 입자는 바람직하게는 30 μm 내지 300 μm 범위의 평균

입자 크기를 갖는다. 루프 공정에서의 중합에 사용되는 것이 바람직한 지지체 입자는 바람직하게는 30 μm 내지 150 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 예를 들면 고정층 반응기에서의 중합에 사용될 수 있는 지지체 입자는 $\geq 100 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $\geq 300 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 1 mm 내지 10 mm 범위, 특히 바람직하게는 2 mm 내지 8 mm 범위, 더욱 바람직하게는 2.5 mm 내지 5.5 mm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다.

입자의 총 부피를 기준으로 하여, 단계 (d)에서 생성될 수 있는 지지체 입자의 10 부피% 내지 90 부피%는 $\geq 40 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 120 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다. 입자의 총 부피를 기준으로 하여, 단계 (d)에서 생성될 수 있는 지지체 입자의 30 부피% 내지 80 부피%는 $\geq 30 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 70 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 것이 더욱 바람직하다. $\geq 30 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 70 \mu\text{m}$ 범위의 지지체 입자 크기가 특히 바람직하다.

단계 (d)에서 생성될 수 있는 지지체 입자는, 입자의 총 부피를 기준으로 하여, 입자의 $\geq 90\%$ 가 $\geq 16 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 500 \mu\text{m}$ 범위의 크기를 갖고, 입자의 $\geq 75\%$ 가 $\geq 32 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 200 \mu\text{m}$ 범위의 크기를 가지며, 입자의 $\geq 30\%$ 가 $\geq 48 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 150 \mu\text{m}$ 범위의 크기를 갖는 것인 입자 크기 분포, 특히 분무 건조기의 산출물의 입자 크기 분포를 바람직하다.

건조 후, 특히 분무 건조 후 지지체 입자는 낮은 미분 함량을 갖는 것이 특히 유리하다. 본 발명의 목적에 있어서, 지지체 입자의 미분 함량은 25 μm 미만, 바람직하게는 22 μm 미만, 특히 바람직하게는 20.2 μm 미만을 갖는 지지체 입자의 비율이다. 건조 후, 입자의 총 부피를 기준으로 하여, 입자의 ≤ 5 부피%가 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 25 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 22 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 20.2 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 것이 유리하다. 입자의 총 부피를 기준으로 하여, 입자의 ≤ 3 부피%, 특히 바람직하게는 ≤ 2 부피%가 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 25 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 22 \mu\text{m}$ 범위, 특히 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 20.2 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다. 입자의 총 부피를 기준으로 하여, 입자의 ≤ 5 부피%, 특히 바람직하게는 ≤ 2 부피%가 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 10 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 것이 더욱더 바람직하다.

추가로, 입자의 총 부피를 기준으로 하여, 입자의 ≤ 30 부피%, 바람직하게는 ≤ 20 부피%, 특히 바람직하게는 ≤ 15 부피%, 매우 특히 바람직하게는 10 부피%가 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 35 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 $> 0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 32 \mu\text{m}$ 범위의 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다.

지지체 입자 중 미분의 고비율은 결과적으로 이러한 지지체를 사용하여 제조된 중합체의 높은 미분 함량을 유도할 수 있다. 그러므로, 본 발명에 따라 사용된 지지체의 가장 큰 장점은, 특히 분무 건조 후, 낮은 미분 함량을 갖는 지지체 입자에 의해 실현된다.

놀랍게도, 본 발명에 따라 제조될 수 있는 지지체 입자는, 촉매 화합물의 도포 후, 종래 기술에서 바람직한 것이라도 해도 매우 높은 취약성을 갖는 지지체 입자 없이 중합 반응에서 놀랍도록 높은 활성을 나타낼 수 있는 매우 치밀한 지지체 입자라는 것을 발견하게 되었다.

본 발명에 따라 제조될 수 있는 지지체 입자는, 바람직하게는 0.2 ml/g 내지 ≤ 1.6 ml/g 범위, 더욱 바람직하게는 0.5 ml/g 내지 ≤ 1.4 ml/g 범위, 특히 바람직하게는 0.8 ml/g 내지 ≤ 1.35 ml/g 범위의 소공 부피를 갖는다.

본 발명에 따라 제조될 수 있는 지지체 입자는, 바람직하게는 10 Å 내지 ≤ 200 Å 범위, 더욱 바람직하게는 20 Å 내지 ≤ 150 Å 범위, 특히 바람직하게는 50 Å 내지 ≤ 130 Å 범위의 소공 직경을 갖는다.

입상 지지체에 기반한 촉매는 종종 분무 건조된 지지체에 기반한 촉매보다 낮은 생산성을 갖는다. 추가로, 입상 지지체는 종종 분무 건조된 지지체보다 높은 강도를 갖는다. 입상 지지체에 비하여 본 발명에 따라 제조될 수 있는 지지체의 놀라운 장점은 그 지지체가, 특히 바람직한 실시양태에서, 비교가능한 강도를 갖는 입상 지지체보다 높은 촉매 활성을 나타낸다는 점이다.

무기 지지체의 표면적은 건조 단계, 특히 분무 건조 공정에 의해 마찬가지로 폭 넓은 범위 내에서 다양할 수 있다. 100 m²/g 내지 1000 m²/g 범위, 바람직하게는 150 m²/g 내지 700 m²/g 범위, 특히 바람직하게는 200 m²/g 내지 500 m²/g 범위의 표면적을 갖는 무기 지지체의 입자, 특히 분무 건조기 산출물을 생성하는 것이 바람직하다. 중합에 사용될 수 있는 지지체는, 바람직하게는 200 m²/g 내지 500 m²/g 범위의 표면적을 갖는다. 지지체 입자의 비표면적은, 본 발명의 목적에 있어서, BET 기법에 따른 질소 흡수에 의해 측정된 지지체 입자의 표면적이다.

촉매용 무기 지지체의 벌크 밀도는, 바람직하게는 250 g/l 내지 1200 g/l 범위이고, 지지체의 수분 함량의 함수로서 다양할 수 있다. 수분-함유 지지체 입자의 벌크 밀도는, 바람직하게는 500 g/l 내지 1000 g/l 범위, 더욱 바람직하게는 600 g/l 내지 950 g/l 범위 및 650 g/l 내지 900 g/l 범위 내에 있다. 수분을 함유하지 않거나 단지 매우 작은 양의 수분만을 함유한 지지체의 경우, 벌크 밀도는 바람직하게는 250 g/l 내지 600 g/l이다.

본 발명에 따른 지지체는, 바람직하게는 실리카 히드로겔로부터 생성된다. 결과적으로, 지지체는, 바람직하게는 높은 SiO₂ 함량을 갖는다. 지지체의 규소 함량은, 지지체 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 ≥ 10 중량%, 더욱 바람직하게는 ≥ 15 중량%, 더욱 바람직하게는 ≥ 20 중량%, 특히 바람직하게는 ≥ 25 중량%, 더욱 특히 바람직하게는 ≥ 30 중량%, 특별히 바람직하게는 ≥ 40 중량%, 매우 특히 바람직하게는 ≥ 50 중량%이다.

알루미늄은, 바람직하게는 Al₂O₃, AlPO₄ 및 AlOOH로 구성되는 군으로부터 선택된 화합물의 형태로, 단계 (b)에 있어서의 히드로겔 및/또는 단계 (c)에 있어서의 미세한 미립자 히드로겔, 바람직하게는 실리카 히드로겔을 주성분으로 하는 슬러리에 첨가할 수 있다. 지지체의 알루미늄 함량은 지지체의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 ≥ 5 중량%, 더욱 바람직하게는 ≥ 10 중량%, 더욱 바람직하게는 ≥ 15 중량%, 매우 바람직하게는 ≥ 20 중량%, 특히 바람직하게는 ≥ 25 중량%, 매우 특히 바람직하게는 ≥ 30 중량%, 특별히 바람직하게는 ≥ 40 중량%, 가장 바람직하게는 ≥ 50 중량%이다.

추가로, 지르코늄 화합물, 바람직하게는 지르코늄 수산화물, 지르코늄 산화물-수산화물, ZrO₂, ZrO(NO₃)₂, Zr(OR)₄ 및 Zr(OOCR)₄(여기서, R은 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 알킬, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 비닐, 알릴, 벤질 및/또는 페닐로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직함)으로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물이 단계 (b)에서의 히드로겔 및/또는 단계 (c)에서의 미세한 미립자 히드로겔, 바람직하게는 실리카 히드로겔을 주성분으로 하는 슬러리에 첨가할 수 있다. 이 지르코늄 화합물은 히드로겔 및/또는 슬러리와 함께 분쇄하고/분쇄할 수 있거나, 별도로 분쇄, 바람직하게는 습식 분쇄할 수 있다.

지지체의 지르코늄 함량은, 바람직하게는 지지체의 총 중량을 기준으로 하여 ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 10 중량%, 더욱 바람직하게는 ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 5 중량%, 더욱 바람직하게는 ≥ 1 중량% 내지 ≤ 4 중량%, 특히 바람직하게는 ≥ 2 중량% 내지 ≤ 3 중량%이다.

또한, 티탄, 바람직하게는 티탄 수산화물, 티탄 산화물-수산화물, TiO₂, TiO(NO₃)₂, Ti(OR)₄ 및 Ti(OOCR)₄(여기서, R은 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 알킬, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 비닐, 알릴, 벤질 및/또는 페닐로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직함)으로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물의 형태인 티탄이 단계 (b)에서의 히드로겔 및/또는 단계 (c)에서의 미세한 미립자 히드로겔, 바람직하게는 실리카 히드로겔을 주성분으로 하는 슬러리에 첨가할 수 있다. 이 티탄 화합물은 히드로겔 및/또는 슬러리와 함께 분쇄하고/분쇄할 수 있거나, 별도로 분쇄, 바람직하게는 습식 분쇄할 수 있다. 이 지지체의 티탄 함량은, 지지체의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 10 중량%, 더욱 바람직하게는 ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 5 중량%, 더욱 바람직하게는 ≥ 1 중량% 내지 ≤ 4 중량%, 특히 바람직하게는 ≥ 2 중량% 내지 ≤ 3 중량%이다.

본 발명에 따른 촉매 지지체는 다양한 용도, 예를 들면, 수소화 촉매를 위한 지지체로서, 탈수소화 촉매를 위한 지지체로서 및/또는 고정층 촉매를 위한 지지체로서 적합하다. 예를 들면, 본 발명에 따른 촉매 지지체는, 극성 작용기의 존재하에서 방향족 고리에서 지방족 고리로 수소화하기 위한, 함침된 루테튬 화합물을 주성분으로 하는 수소화 촉매에 유용하다. 본 발명에 따른 촉매 지지체는 올레핀의 중합 및/또는 공중합을 위한 담지형 촉매를 제조하는 데 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 지지체는 높은 기계 강도를 갖고, 유동층 반응기 및/또는 교반형 기체상 반응기에서의 사용에 매우 적합하다.

그러나, 본 발명에 따른 지지체는 촉매 화합물이 도포되는 용도에 제한되지 않는다. 예를 들면, 본 발명에 따른 지지체는 마찬가지로 촉매 활성이 없는 물질의 도포에 적합할 수 있다. 추가로, 본 발명에 따른 지지체는 마찬가지로 현행 유기 합성 및 산업 공정에서의 촉매로서 사용하는데 적합할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 지지체는 그 자체로서 촉매, 예를 들면 유기 반응 중 촉매로서 사용할 수 있다. 즉, 그 지지체는 촉매 특성을 나타낼 수 있다.

담지형 촉매는, 예를 들면 하나 이상의 촉매 화합물 및 임의적으로 활성화제를 본 발명에 따른 지지체에 도포함으로써 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 촉매는 올레핀 중합에 적합한 촉매와 함께 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 명세서에서 사용될 수 있는 촉매는, 특히 바람직하게는 지글러-나타 촉매, 필립스(Phillips) 촉매, 바람직하게는 크롬 산화물을 주성분

으로 하는 촉매 및/또는 고유하게 한정된 활성 중심부를 지닌 촉매 시스템, 즉 단일 부위 촉매로 이루어진 군 중에서 선택된 촉매인 것이 특히 바람직하며, 상기 촉매 시스템은 금속 착물, 예를 들면 메탈로센, 크롬-, 철-, 코발트-, 바나듐-, 니켈-함유 시스템 및 팔라듐-함유 시스템, 다른 전이 금속 시스템 및/또는 하나 이상의 활성화제 화합물을 포함할 수 있다.

적합한 활성화제 화합물 및/또는 조촉매는, 예를 들면 알루미늄 화합물, 예컨대 환형 및 선형 알루미늄옥산, 예를 들면 메틸알루미늄옥산(MAO), 전자 도너 화합물(electron donor compound), 알루미늄 알킬, 보란, 보록신, 보레이트, 리튬, 마그네슘 또는 아연의 알킬 화합물 또는 유기규소 화합물, 강한 산화 특성을 갖는 활성화제 화합물 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택할 수 있다.

촉매용 지지체는 본 발명의 방법에 의해 고품질로 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 촉매 지지체의 가장 큰 장점은 바람직한 실시양태에서, 촉매 지지체가 그 다공성에도 불구하고 이로운 경도 및 치밀성(compactness)을 갖는다는 점이다. 본 발명에 따른 지지체는, 바람직하게는 종래 기술에서 전형적인 지지체보다 낮은 깨짐성(susceptibility to being broken) 및 취약성을 갖는다.

본 발명의 방법으로 제조할 수 있는 촉매 지지체의 이로운 특성은, 예를 들면 올레핀 중합에 전형적인 공지의 촉매와 함께 본 발명에 따른 지지체를 사용하는 중합 반응에서, 형성된 중합체의 미분 함량을 현저하게 감소시킬 수 있다. 중합체의 미분 함량은, 본 발명의 목적에 있어서, 입자 크기 250 μm 미만을 갖는 비율이고, 중합체 중의 매우 미세한 물질의 비율은 입자 크기 125 μm 을 갖는 비율이다. 놀랍게도, 본 발명에 따라 제조할 수 있는 지지체를 사용하여 생성된 중합체는, 바람직한 실시양태에서, 입자 크기 250 μm 미만 또는 125 μm 미만을 갖는 놀랍도록 낮은 중합체의 비율을 갖는다.

본 발명의 공정에 의해 제조할 수 있는 지지체를 사용하는 경우, 중합 공정에서 달성될 수 있는 매우 낮은 미분 함량은 본 발명의 특별한 이점을 나타낸다.

중합체의 낮은 미분 함량은 개선된 특성, 예를 들면 중합체 필름에 있어서 개선된 필름 등급 및/또는 스펙(speck)의 낮은 수준을 갖는 중합 생성물을 유도할 수 있다. 또한, 중합체의 낮은 미분 함량은 중합 공정의 현저하게 개선된 취급성을 유도할 수 있다.

본 발명에 따른 지지체의 추가 이점은, 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 지지체를 사용하는 경우, 결과로 형성된 중합체의 벌크 밀도가 현저하게 증가된다는 점이다.

본 발명에 따른 지지체의 중요한 추가 이점은, 특히 바람직한 실시양태에서, 올레핀의 중합 및 공중합에서 지지체 상에 지어진 촉매의 놀랍도록 높은 활성 및 생산성이다.

이렇게도, 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 지지체는 높은 활성에서 중합을 수행 가능하게 하고, 높은 벌크 밀도를 갖는 중합체를 산출 가능하게 한다.

실시예

다음의 실시예에서는 본 발명의 지지체를 제조하기 위한 바람직한 방식을 설명한다.

1. 지지체의 제조

히드로겔을 제조하기 위해서는, 다음의 데이터를 갖는, 예를 들면 DE-A 21 03 243에 기술되어 있는 바와 같은 혼합 노즐을 사용하였다: 플라스틱 호스로 형성된 원통형 혼합 챔버의 직경은 14 mm이었고, 후-혼합 구간을 포함한 혼합 공간의 길이는 350 mm이었다. 입구 말단 면이 폐쇄된 혼합 챔버 입구 말단에 근접하여, 무기산을 위한 직경 4 mm를 갖는 접선 입구 홀(tangential inlet hole)이 있었다. 마찬가지로 물 유리 용액을 위한 직경 4 mm 및 동일 입구 방향을 갖는 4개의 추가 홀이 30 mm의 간격으로 이어지게 설치하였고, 이 간격은 혼합 챔버에서 길이 방향으로 측정된 것이다. 그러므로, 제1 혼합 영역의 경우 길이 대 직경의 비율은 약 10:1이었다. 후속 제2 혼합 영역에서, 이 비율은 15이었다. 분무 노즐로서, 평탄화되고 약간 콩팥-형상인 튜브 부분(kidney-shaped piece of tube)을 플라스틱 호스의 출구 말단으로 밀었다.

혼합 장치에, 20°C 및 작동 압력 약 3 bar에서 황산 33 중량% 세기 325 l/h를 공급하고, 마찬가지로 온도 20°C 및 마찬가지로 압력 약 3 bar 하에서 밀도 1.20 kg/l를 갖고 SiO₂ 27 중량% 및 Na₂O 8 중량%를 함유하는 물유리로부터 물과의 희석에 의해 제조할 수 있는 물 유리 용액 1100 l/h를 공급하였다. 플라스틱 호스로 정렬된 혼합 챔버에서, pH 7 내지 8을 갖

는 불안정한 히드로겔은, 중성화가 진행되는 동안, 형성되었고, 이는, 후-혼합 영역에서 약 추가 0.1 s 동안 잔류하여, 이것이 노즐을 통해 팬-모양의 액체 젯(fan-shaped liquid jet)으로서 대기 중으로 분무되기 전에 완벽한 균일화를 달성하였다. 공기를 중으로 비상하는 동안, 젯은 개개의 소적으로 부서지고, 이 소적들은 표면 장력의 결과로서 실질적으로 구형으로 가정되며, 약 1 초 내에 고형화되어 비상 동안 구형의 히드로겔 입자를 형성하게 되었다. 히드로겔 입자는 평활한 표면을 갖고, 투명하며, SiO_2 로서 계산하여, 고형분 함량 약 17 중량%를 보유하였다.

히드로겔 입자는 다음의 입자 크기 분포를 보유하였다: > 8 mm 범위에서 8 중량% 내지 15 중량%, 6 mm 내지 8 mm 범위에서 30 중량% 내지 50 중량%, 4 mm 내지 6 mm 범위에서 20 중량% 내지 40 중량%, 및 < 4 mm 범위에서 5 중량% 내지 20 중량%.

히드로겔 입자를 세척탑(scrubbing tower) 내에 수집하여 실질적으로 전부 히드로겔 입자로 채우고, 즉시 상기 구(sphere)들을 연속 역류 공정으로 약 50°C에서 묶은 암모니아 수에 의한 노화 없이 무염(free of salts) 세척하였다.

20 mm 이하의 히드로겔 구를 사용하였다. 세척된 실리카 히드로겔의 5개의 동등한 배치의 고형분 함량은 각각 탈이온수에 의해, SiO_2 로 계산하여, 약 10 중량%로 만들었다. 히드로겔의 배치 1 내지 5는 각각 개별적으로 상업적 밀에서 예비 분쇄하였다. 이어서, 히드로겔의 배치 1 내지 5는 서로 개별적으로 상업적 교반형 볼 밀(commercial stirred ball mill)에서 매우 미세하게 분쇄하였다. 배치 1 내지 5에서 얻어진 입자 크기를 표 1에 나타내었다. 여기서, X 10, X 50, X 90은, 입자의 총 부피를 기준으로 하여, 히드로겔 입자의 각 10 부피%, 50 부피% 및 90 부피%가 지시된 크기보다 작은 입자 크기였다.

[표 1]

	X 10 μm	X 50 μm	X 90 μm	고형분 함량 [중량%]
배치 1	1.86	5.46	13.63	10.64
배치 2	2.07	6.28	15.74	10.3
배치 3	2.06	6.24	15.75	10.87
배치 4	2.13	6.39	16.15	10.69
배치 5	2.22	6.6	16.71	11.14

총 고형분 함량을 기준으로 하여, 히드록시메틸셀룰로스(윌프(Wolff)로부터 얻을 수 있는 왈코셀(Walocel)) 1.1 중량%를 단계 (b)의 미세한 미립자 실리카 히드로겔 배치 1에 첨가하였다. 총 고형분 함량을 기준으로 하여, 히드록시메틸셀룰로스(윌프로부터 얻을 수 있는 왈코셀) 0.5 중량% 및 총 고형분 함량을 기준으로 하여, Al_2O_3 6 중량%로 계산된 AlOOH 를 배치 2에 첨가하였다. 총 고형분 함량을 기준으로 하여, Al_2O_3 6 중량%로 계산된 AlOOH 를 배치 3에 첨가하였다. 총 고형분 함량을 기준으로 하여, Al_2O_3 12 중량%로 계산된 AlOOH 를 배치 4에 첨가하였다. 총 고형분 함량을 기준으로 하여, Al_2O_3 18 중량%로 계산된 AlOOH 를 배치 5에 첨가하였다. 슬러리 중 고형분의 함량은, 각각의 경우, 총 중량을 기준으로 하여, 물을 사용하여 약 8 중량%로 만들었다.

배치 1 내지 5의 슬러리를 분무 건조시켰다. 분무 건조된 배치를, 각각의 경우, 체로 선별하여 < 0.4 mm로 만들었다. 모든 배치의 지지체 입자는 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 표면적, 70 Å 내지 110 Å 범위의 소공 직경 및 0.800 ml/g 내지 1200 ml/g 범위의 소공 부피를 보유하였다. 코울터 카운터(Coulter counter)에 의한 입자 크기 분석에 의하면, 크기 < 20.2 μm 를 갖는 모든 배치의 입자 비율은 입자의 총 부피를 기준으로 하여 2.0 부피% 미만이고, 크기 < 32 μm 를 갖는 입자의 비율은 20 부피% 미만이었다. 평균 입자 크기는 40 μm 내지 70 μm 범위 내에 있었다.

분석:

히드로겔 입자의 입자 크기는, 마스터시저(Mastersizer) S 롱 베드(long bed) Ver. 2.15(맬버른 인스트루먼트(Malvern Instruments) GmbH)를 이용하고, 다음의 시스템 파라미터: 초점 거리 300RF mm, 산란 모델(scattering model) 3SSD, 경로 길이 2.40 mm, 모듈(module) MS17를 사용하여 체 분석(sieve analysis)에 의해 측정하였다.

지지체 입자의 평균 입자 직경을 측정하기 위해서는, 지지체 입자의 입자 크기 분포를 ASTM 규격 D 4438에 따라 쿨터 카운터 분석(Coulter counter analysis)에 의해 측정하였고, 이로부터 부피-기준 (중량) 평균을 계산하였다.

소공 부피는 DIN 66133에 따라 수은 다공도 측정법(mercury porosimetry)에 의해 측정하였다.

지지체 입자의 표면적, 소공 반경 및 소공 부피의 측정은 BET 기법(문헌[S. Brunauer et al., Journal of the American Chemical Society, 60, p. 209-319, 1929] 참조)을 이용하여 질소 흡수법에 의해 실행하였다.

지지체 입자의 규소 및 알루미늄 함량의 측정은 유도 결합 플라즈마(inductively coupled plasma)를 사용한 원자 발광 분광법(atomic emission spectroscopy)(ICP-AES)에 의해 실행하였다.