



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년09월20일  
 (11) 등록번호 10-1900984  
 (24) 등록일자 2018년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 11/06* (2006.01) *C01F 7/02* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7026828  
 (22) 출원일자(국제) 2013년03월07일  
 심사청구일자 2017년01월26일  
 (85) 번역문제출일자 2013년10월11일  
 (65) 공개번호 10-2014-0011378  
 (43) 공개일자 2014년01월28일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/053835  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/123292  
 국제공개일자 2012년09월20일  
 (30) 우선권주장  
 102011005608.4 2011년03월16일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20080058575 A1\*  
 US20030089279 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**에보닉 데구사 게엠베하**  
 독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11  
 (72) 발명자  
**빈터베르크, 마르쿠스**  
 독일 45711 다텔른 브룩네르슈트라쎄 26  
**뢰잉, 크리스티안**  
 독일 50679 쾰른 데우츠-칼커 슈트라쎄 35  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**양영준, 김영**

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 **혼합 산화물 조성물 및 이소올레핀의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 혼합 산화물 조성물, 알킬 tert-알킬 에테르 또는 3급 알콜의 절단을 위한 촉매로서의 그의 용도, 및 알킬 tert-알킬 에테르 또는 3급 알콜을 이소올레핀 및 알콜 또는 물로 절단하기 위한 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**마슈마이어, 디트리히**

독일 45657 레클링하우젠 비킹슈트라쎄 5 아

**나우, 아슬리**

독일 58300 베타 (루르) 임 쾰렌 그룬데 87

**잔토프, 호르스트-베르너**

독일 45481 뮐하임 아.데. 루르 룩셈부르거 알레

93

**콰트, 토마스**

독일 45772 마를 호호펜트슈트라쎄 38

**슐츠 이스포르트, 크리스티안**

독일 63694 라임샤인 로넨부르크슈트라쎄 56

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

주로 또는 전적으로 응집된 일차 입자 형태로 존재하며, a) 전체 일차 입자에서의 중량비  $(Al_2O_3/SiO_2)_{tt1}$ 가 0.002 내지 0.05, 또는 0.003 내지 0.015, 또는 0.005 내지 0.01이고, b) 5 nm의 두께를 갖는 표면에 근접한 층에서의 일차 입자에서의 중량비  $(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$ 가 전체 일차 입자에서보다 더 작고, c) BET 표면적이 50 내지 250  $m^2/g$ , 또는 100 내지 200  $m^2/g$ 인 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말, 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물을 포함하는 혼합 산화물 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 수성 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수산화물 용액으로 처리함으로써 수득가능하며, pH가 5 내지 6.5의 범위인 혼합 산화물 조성물.

#### 청구항 3

주로 또는 전적으로 응집된 일차 입자 형태로 존재하며, a) 전체 일차 입자에서의 중량비  $(Al_2O_3/SiO_2)_{tt1}$ 가 0.002 내지 0.05, 또는 0.003 내지 0.015, 또는 0.005 내지 0.01이고, b) 5 nm의 두께를 갖는 표면에 근접한 층에서의 일차 입자에서의 중량비  $(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$ 가 전체 일차 입자에서보다 더 작고, c) BET 표면적이 50 내지 250  $m^2/g$ , 또는 100 내지 200  $m^2/g$ 인 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말을 포함하고, 산성 수용액으로 처리함으로써 수득가능하며, pH가 0 내지 6, 또는 1 내지 2.5, 또는 2 내지 2.5의 범위인 혼합 산화물 조성물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, pH가 인 공급원에 의해 조절되는 것을 특징으로 하는 혼합 산화물 조성물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 인 공급원이 인산, 포스폰산, 포스핀산, 폴리인산 및 디히드로겐포스페이트로부터 선택된 것을 특징으로 하는 혼합 산화물 조성물.

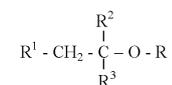
#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성형 방법에서 결합제, 임시 보조제 및 고정체가 첨가되어 성형체가 생성된 것을 특징으로 하는 혼합 산화물 조성물.

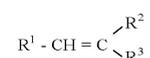
#### 청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 II의 출발 화합물을 하기 화학식 I의 이소올레핀 및 하기 화학식 III의 화합물로 절단하기 위한 촉매로서 사용되는 혼합 산화물 조성물.

<화학식 II>



<화학식 I>



<화학식 III>



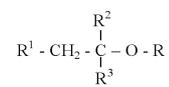
상기 식에서,

화학식 I 내지 III에서 R 라디칼은 H, 또는 1 또는 2개의 탄소 원자(들)를 갖는 알킬 라디칼이고, R<sup>1</sup> 라디칼은 H 또는 메틸 또는 에틸 라디칼이고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 라디칼은 각각 메틸 또는 에틸 라디칼이고, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 라디칼은 동일 또는 상이할 수 있다.

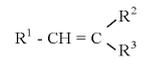
**청구항 8**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 혼합 산화물 조성물이 촉매로서 사용되는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 II의 출발 화합물을 하기 화학식 I의 이소올레핀 및 하기 화학식 III의 화합물로 절단하기 위한 방법.

<화학식 II>



<화학식 I>



<화학식 III>



상기 식에서,

화학식 I 내지 III에서 R 라디칼은 H, 또는 1 또는 2개의 탄소 원자(들)를 갖는 알킬 라디칼이고, R<sup>1</sup> 라디칼은 H 또는 메틸 또는 에틸 라디칼이고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 라디칼은 각각 메틸 또는 에틸 라디칼이고, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 라디칼은 동일 또는 상이할 수 있다.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 사용되는 촉매가,

화염 가수분해에 의해 제조되며, a. 규소: 50 내지 99.9 질량% (SiO<sub>2</sub>로서 계산됨), b. 알루미늄: 0.1 내지 50 질량%, 또는 0.1 내지 20 질량%, 또는 1 내지 11 질량% (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로서 계산됨), c. 알칼리 금속: 0 내지 15 질량% (M<sub>2</sub>O로서 계산됨) 또는 알칼리 토금속: 0 내지 30 질량% (MO로서 계산됨)의 조성을 갖는 혼합 산화물 조성물인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 메틸 tert-부틸 에테르가 출발 물질로서 사용되는 방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서, tert-부틸 알콜이 출발 물질로서 사용되는 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 물과의 공비 혼합물 중의 tert-부탄올이 출발 물질로서 사용되는 방법.

**청구항 13**

제8항에 있어서, 온도가 110 내지 450℃의 범위인 방법.

**청구항 14**

제8항에 있어서, 압력이 0.1 내지 2 MPa(절대압)의 범위인 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 혼합 산화물 조성물; 알킬 tert-알킬 에테르 또는 3급 알콜의 절단을 위한 촉매로서의 그의 용도; 및 알킬 tert-알킬 에테르 또는 3급 알콜을 이소올레핀 및 알콜 또는 물로 절단하기 위한 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 이소올레핀, 예를 들어 이소부텐은 다량의 유기 화합물을 제조하기 위한 중요한 중간체이다. 예를 들어 이소부텐은 부틸 고무, 폴리이소부틸렌, 이소부텐 올리고머, 분지형 C<sub>5</sub> 알데히드, C<sub>5</sub> 카르복실산, C<sub>5</sub> 알콜 및 C<sub>5</sub> 올레핀의 제조를 위한 출발 물질이다. 특히 tert-부틸 방향족의 합성을 위한 알킬화제로서 사용되고 과산화물의 제조를 위한 중간체로서 사용되기도 한다. 또한, 이소부텐은 메타크릴산 및 그의 에스테르를 위한 전구체로서 사용될 수 있다.

[0003] 공업용 스트림에서, 이소올레핀은 통상적으로 다른 올레핀 및 동일수의 탄소원자를 갖는 포화 탄화수소와 함께 존재한다. 이소올레핀은 물리적 분리 방법만 사용하여서는 경제적으로 실현가능한 수단으로 이들 혼합물로부터 분리될 수 없다.

[0004] 예를 들어, 이소부텐은 통상적인 공업용 스트림 내에 포화 및 불포화 C<sub>4</sub> 탄화수소와 함께 존재한다. 이소부텐은 이소부텐과 1-부텐 사이의 작은 비점 차이 또는 작은 분리 인자로 인해, 경제적으로 실현가능한 수단으로는 증류에 의해 이들 혼합물로부터 분리해 낼 수 없다. 따라서, 이소부텐은 이소부텐을 나머지 탄화수소 혼합물로부터 용이하게 제거될 수 있는 유도체로 변환시키고, 분리된 유도체를 다시 이소부텐과 유도체화제로 절단하여 기술적 탄화수소로부터 수득하는 경우가 흔하다.

[0005] 일반적으로, 이소부텐은 증기분해기로부터 나온 C<sub>4</sub> 컷, 예를 들어 C<sub>4</sub> 분획으로부터 분리되며, 이는 다음과 같다. 주로 부타디엔으로 이루어진 고도불포화 탄화수소의 대부분을 추출/추출성 증류 또는 선택적 수소화에 의해 제거하여 선형 부텐을 수득한 후, 남아 있는 혼합물 (라피네이트 I 또는 선택적으로 수소화된 크랙 C<sub>4</sub>)을 알콜 또는 물과 반응시킨다. 이소부텐은 메탄올이 사용되면 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE)를 발생시키고 에탄올이 사용되면 에틸 tert-부틸 에테르 (ETBE)를 발생시키고 물이 사용되면 tert-부탄올 (TBA)를 발생시킨다. 유도체들을 따로 놓은 후, 그의 형성과정의 역방향으로 이소부텐으로 절단될 수 있다.

[0006] 알킬 tert-에테르 (ATBE)의 상응하는 이소올레핀 및 알콜로의 절단 및 3급 알콜의 상응하는 이소올레핀 및 물로의 절단은 액체 상 또는 기체/액체 혼합상으로 또는 순수한 기체 상으로 산성 또는 염기성 촉매의 존재 하에 이루어진다.

[0007] 알킬 tert-알킬 에테르 (ATAE) 및 3급 알콜을 상응하는 이소올레핀 및 알콜 또는 물로 기체 상 절단시키기 위한 다수의 촉매가 문헌에 기재되어 있다. 특히 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE)의 절단에 사용되는 촉매들이 기재되어 있다.

[0008] 사용된 촉매는 통상적으로 실험식 M<sub>a</sub>O<sub>x</sub>의 금속 산화물, 실험식 M<sub>a</sub>M<sub>b</sub>M<sub>n</sub>O<sub>y</sub>의 혼합 금속 산화물 조성물 (여기서, a, b, n, x, y는 정수 또는 유리수일 수 있음), 특히 M = Si이거나 M = Al인 것, 금속 산화물 지지체 상의 산 또는 금속 염이다.

[0009] US 4,254,290에는 절단 촉매로서 예를 들어 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 기재되어 있다. US 4,320,232 및 US 4,521,638에서는 3급 에테르의 절단을 위한 지지체 상 인산으로 이루어진 촉매를 청구하고 있다. 실리카 겔 상의 알루미늄이 US 4,398,051에서 절단 촉매로서 사용된다. 두 개의 특허 US 4,357,147 및 US 5,254,785에서는 동일한 목적으로 제올라이트가 사용된다.

[0010] JP 59010528에서는 절단 촉매로서 황산화 이산화티타늄 또는 이산화지르코늄을 사용한다. 에테르의 절단을 위해, US 5,607,992는 산화지르코늄/산화세륨 촉매를 사용하고 US 6,124,232는 산화지르코늄/산화텅스텐을 사용

하고 US 6,162,757는 지르코늄과 희토류의 혼합 산화물을 사용한다.

- [0011] WO 2005-066101에서는 일반적인 실험식  $X_m Y_n Z_p O_q$  (여기서, X는 원소 주기율표의 4족 중 하나 이상의 원소이고, Y는 3족 및/또는 6족 중 하나 이상의 금속이고, Z는 7, 8 또는 11족 중 하나 이상의 원소임)의 촉매를 청구한다.
- [0012] JP 1993-229965에서는 실험식  $Si_a X_b Y_c Z_d O_e$  (여기서 Si 및 O는 각각 규소와 산소를 나타내고; X는 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고; Y는 마그네슘 및 칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 원소이고; Z는 나트륨, 칼륨, 염소 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고; a, b, c, d 및 e는 개별적인 원소들의 원자비를 나타냄.  $a = 1$ ,  $b = 0.001$  내지  $10$ ,  $c = 0.0001$  내지  $5$ ,  $d = 0$  내지  $1$ 일 때, e는 상기 언급한 개별적 성분들의 원자비를 만족시키기 위해 필요한 산소 원자의 수임)의 촉매를 청구한다.
- [0013] US 5,227,564에는 상응하는 알킬 tert-알킬 에테르를, 알루미늄에 대한 실리카의 비가 5보다 큰 제올라이트 물질과 원소 규소, 알루미늄, 또는 상기 2개의 원소 혼합 산화물의 x선 무정형 산화물과의 혼합물로 이루어진 촉매를 사용하여 절단함으로써 이소올레핀을 제조하기 위한 기체 상 방법이 개시되어 있다.
- [0014] US 5,171,920에는 특히 원소 규소, 알루미늄 및 마그네슘의 혼합 산화물을 에테르 절단을 위한 촉매로서 사용하는 것이 개시되어 있다. 이러한 제조는, 먼저 이산화규소를 수성 질산마그네슘 용액에 함침시키고, 중간 건조 단계 후 수성 질산알루미늄 용액으로 추가로 함침시켜 이루어진다. 후속적인 예비 건조단계 후 하소시킨다. 산화알루미늄 함량은 0.37 질량% ( $Al_2O_3$ 으로 계산했을 때)이고 산화마그네슘 함량은 7.7 질량% (MgO로 계산했을 때)이다.
- [0015] EP 0 045 159에는 특히 산화알루미늄 함량 13 질량% ( $Al_2O_3$ 으로 계산했을 때)를 갖는 실리카 및 알루미늄 원소의 혼합 산화물을 알킬 tert-알킬 에테르의 절단을 위한 촉매로 사용하는 것이 개시되어 있다. 상기 제조는 상응하는 비의 원소들을 갖는 공업용 침전 실리카-알루미늄 혼합 산화물을 분쇄하고 하소시킴으로써 이루어진다.
- [0016] DE 292 486 9에는 금속 산화물로 개질될 수 있는 결정질 실리카를 기재로 한 알킬 tert-알킬 에테르의 절단을 위한 촉매가 개시되어 있다. 개시되어 있는 한 개질방법은 산화알루미늄 0.2 질량% ( $Al_2O_3$ 으로 계산했을 때)를 사용하는 것이다. 이러한 제조는 테트라에틸 오르토실리케이트를 질산알루미늄 9수화물의 존재 하에 침전시키고 결정화하고 하소시킴으로써 이루어진다.
- [0017] EP 0 589 557에는 특히 원소 규소, 알루미늄 및 마그네슘의 혼합 산화물을 에테르 절단을 위한 촉매로서 사용하는 것이 개시되어 있다. 그 제조에서, 첫 번째 단계에서, 침전에 의해 제조된 시판되는 규소-알루미늄 혼합 산화물을 수성 마그네슘 염 용액에 함침시키되, 함침 동안 함침 용액의 pH가 염기 첨가에 의해 pH 7 내지 11까지 조절될 수 있는 방식으로 한다. 경우에 따라서는 특히 활성이면서 선택적인 촉매를 수득하기 위해, 200 h 보다 긴 함침 시간이 요구된다.
- [0018] EP 1 894 621 A1에는, 알칼리 금속- 및/또는 알칼리 토금속-도핑된 규소-알루미늄 혼합 산화물을 촉매로서 사용하는 이소올레핀의 기체 상 제조가 개시되어 있는데, 이는 침전에 의해 제조된 시판되는 규소-알루미늄 혼합 산화물을 수성 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염 용액으로 산성 조건 하에 처리하고 이어서 하소시킴으로써 제조된다. 개시된 촉매는 약 85%의 전환율로 99%보다 큰 높은 이소부텐 선택도 및 마찬가지로 99%보다 큰 높은 메탄올 선택도를 달성하기 위해 사용된다. 그러나 실험기간이 길어짐에 따라, 전환율은 일정한 실험 조건들(온도, 압력, 잔류시간, 촉매량, 공급물 조성) 하에서는 떨어진다. 높은 전환율을 보장할 수 있기 위해서는 온도를 계속적으로 상승시킬 필요가 있다. 그러나 결과적으로 부수적인 성분의 질량이 증가하고 주요 성분에 대한 선택도가 떨어진다. 특히 디메틸 에테르의 형성이 증가한다.
- [0019] 액체 상 또는 기체/액체 상 절단에는 액체 상에 용해된 상태로 형성된 생성물이 더욱 쉽게 부반응으로 들어간다는 단점이 있다. 예를 들어, MTBE의 절단에서 형성된 이소부텐은 산-촉매된 이량체화 또는 올리고머화의 결과로 원치 않는  $C_8$  및  $C_{12}$  성분을 형성할 수 있다. 이러한 원치 않는  $C_8$  성분들은 주로 2,4,4-트리메틸-1-펜텐 및 2,4,4-트리메틸-2-펜텐이다. 또한, 특히 염기성 촉매상에서, 절단 중 형성된 메탄올 부분은 물 제거 하에 디메틸 에테르로 전환된다. 반응이, 이러한 문제점을 극복하기 위해 반응 혼합물의 포화 증기압 이상의 압력하에 수행되지 않으면, 부가적인 용매가 필요하다.
- [0020] 기체 상에서, 절단 생성물을 그들 자신과 반응시킨 결과 발생하는 부산물의 형성은, 액체 상의 절단과 비교했을 때 그 농도가 낮기 때문에 억제될 수 있다. 그러나, 더 높은 절단 온도로 인해 다른 부반응이 발생할 수 있다.

따라서 기체 상 절단에서, 3급 알킬 에테르 또는 3급 알콜을 이소올레핀 및 알콜 또는 물로 매우 높은 선택도로 절단하는 것을 촉매하되 임의의 부반응, 예를 들어 C-C 절단 또는 탈수 및 C-C 커플링 반응 또는 형성된 알콜로부터의 에테르 형성과 같은 부반응을 촉진시키지 않는 촉매가 요구된다. 또한, 이러한 촉매는 높은 공간-시간 수율을 가능하게 하고 긴 유효 수명을 가져야 한다. 또한, 0.3 MPa(절대압)보다 큰 압력에서 형성된 이소올레핀에 대한 최대 선택도로 반응물을 절단하는 것이 바람직하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0021] 공지된 촉매들은 알킬 tert-알킬 에테르 또는 3급 알콜을 이소올레핀 및 알콜 또는 물로 절단할 때 다음과 같은 하나 이상의 단점을 갖는다.
- [0022] a) 원치 않는 부산물의 과잉 형성, 예를 들어 디메틸 에테르 또는 생성물 올레핀의 올리고머의 과잉 형성..
- [0023] b) 촉매의 짧은 유효 수명.
- [0024] c) 활성 손실을 보상하기 위해 반응 온도를 상승시킬 때 부산물 형성이 증가됨.
- [0025] d) 촉매 제조의 복잡성 및 이에 따른 고비용.
- [0026] 따라서 본 발명의 목적은 이러한 단점중 하나 이상을 갖지 않는 절단 촉매를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0027] 놀랍게도 본 발명의 발명자들에 의해, 화염 가수분해 또는 발열성 방법에 의해 제조된 규소-알루미늄 혼합 산화물을 사용하여 제조된 특정 규소- 및 알루미늄-함유 혼합 산화물 분말이, 알킬 tert-알킬 에테르 또는 3급 알콜을 이소올레핀 및 알콜 또는 물로 절단하기 위한 높은 촉매 활성을 갖는 동시에 원치 않는 부산물을 매우 낮게 형성한다는 것이 발견되었다. 경우에 따라서는 이러한 혼합 산화물을 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 토금속 산화물로 도핑하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0028] 혼합 산화물은 특히 DE 198 47 161 A1, DE 196 50 500 A1, EP-A 0850 876 및 문헌 [Koth et al., Chem.-Ing.-Tech. 1980, 52, 628ff]에 개시된 화염 가수분해의 방식으로 제조된다. 소위 "공동-발연 공정(co-fumed process)"에서는, 휘발성 규소 및 알루미늄 화합물, 통상적으로 사염화규소 및 삼염화알루미늄을 수소 및 산소 또는 공기의 폭발성 기체 화염 내로 주입한다. 휘발성 규소 및 알루미늄 화합물은 폭발성 기체 화염에서 형성된 물에 의해 가수분해되어 혼합 산화물, 및 규소 및 알루미늄 화합물의 반대이온 산을 형성한다. 선택적 실시양태로 사용된 도핑 공정에서, 도핑될 원소의 염, 예를 들어 알루미늄의 염을 함유하는 에어로졸을 수소/산소 기체 화염 내로 공급하고, 여기서 산화물, 예를 들어 산화규소가 휘발성 화합물, 예를 들어 사염화규소으로부터 화염 가수분해에 의해 수득되고, 따라서 상응하는 혼합 산화물이 형성된다. 양쪽 모든 공정에서, 생성된 공생성물을 후속적으로 다양한 단계에서, 특히 DE 198 47 161 A1, DE 196 50 500 A1, EP-A 0850 876 및 문헌 [Koth et al., Chem.-Ing.-Tech. 1980, 52, 628ff]에 개시된 다양한 단계에서 제거한다.

**발명의 효과**

- [0029] 화염 가수분해에 의해 제조된 산화물 또는 혼합 산화물은 다음과 같은 특별한 특징이 주목할 만하다.
- [0030] 1. 높은 화학적 순도,
- [0031] 2. 분명한 구형 일차 입자,
- [0032] 3. 사실상 내부 표면적 없음.
- [0033] 또한, 본 발명의 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말은 주로 또는 전적으로 응집된 일차 입자 형태로 존재한다는 점과 다음과 같은 점에서 주목할 만하다.
- [0034] a. 전체 일차 입자에서의 중량비  $(Al_2O_3/SiO_2)_{t11}$ 가 0.002 내지 0.05, 바람직하게는 0.003 내지 0.015, 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.01임,
- [0035] b. 약 5 nm의 두께를 갖는 표면에 근접한 층에서 일차 입자에서의 중량비  $(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$ 가 전체 일차 입자에서 보다 더 작음,

[0036] c. BET 표면적은 50 내지 250 m<sup>2</sup>/g, 바람직하게는 100 내지 200 m<sup>2</sup>/g임.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0037] 본 발명의 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말은 특히 이산화규소에 대한 산화알루미늄의 비율이 매우 낮고 표면에 근접한 층에서 일차 입자에서의 중량비 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>표면</sub>가 전체 일차 입자에서보다 더욱 낮다는 점을 특징으로 한다. 이는 표면에서 산화알루미늄 농도가 추가로 감소됨을 의미한다. 전체 일차 입자는 또한 표면에 근접한 층에서 이산화규소 및 산화알루미늄의 소정 비율을 포함한다. (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>tt1</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>표면</sub> (여기서, tt1은 전체 일차 입자를 나타냄)이 1.3 내지 20, 바람직하게는 1.4 내지 10, 보다 바람직하게는 1.6 내지 5인 본 발명의 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말이 바람직할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말은 0.005 내지 0.015의 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>tt1</sub> 중량비, 1.3 내지 20의 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>tt1</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>표면</sub> 비 및 100 내지 200 m<sup>2</sup>/g의 BET 표면적을 갖는다.

[0038] 혼합 산화물 분말은 원자 수준에서 혼합 산화물 성분인 산화알루미늄 및 이산화규소의 긴밀한 혼합물을 의미하는 것으로 이해하여야 하며, 여기서 일차 입자는 또한 Si-O-Al 결합을 갖는다. 이들 일차 입자의 표면은 실질적으로 기공이 없거나 전혀 없다. 수소 및 산소의 반응에 의해 생성된 화염 속에서 규소 및 알루미늄 화합물의 화염 가수분해 및/또는 화염 산화에 의해 수득된 본 발명의 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말이 바람직할 수 있다. 이러한 분말을 "발열성" 또는 "발연성"이라 칭한다. 처음에 반응은 미세하게 분할된 일차 입자를 형성하고 이 입자들이 반응에서 나중에 큰 집합체로 합체되고, 이들은 추가로 응집되어 응집체를 형성한다. 표면상에서 중량비는 예를 들어, 분말의 x선 유도된 광전자 분광법 (XPS 분석)에 의해 측정될 수 있다. 표면 조성에 대한 추가적인 정보는 개별적인 일차 입자들의 에너지-분산형 x-방사선 (TEM-EDX 분석)에 의해 측정될 수 있다.

[0039] 전체 일차 입자에서의 중량비는 분말의 화학적 또는 물리화학적 방법에 의해, 예를 들어 x선 형광 분석에 의해 측정된다.

[0040] 처음에는 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말이 300 내지 350의, 디부틸 프탈레이트 (DBP)의 디부틸 프탈레이트 수 (g) /혼합 산화물 100 g를 가질 때 유리할 수 있는 것으로 밝혀졌다. DBP 수는 집합체 구조의 측정치이다. 낮은 수는 낮은 구조에 해당하고 높은 수는 높은 구조에 해당한다. 300 내지 350의 바람직한 범위는 높은 구조에 해당한다. DBP 흡수도의 경우, 적정에 필적할 만한 방법으로, 소정량의 DBP를 추가하면서 DBP 측정 기기의 회전 패들의 기록된 힘, 즉 토크 (Nm)를 측정한다. 본 발명의 분말에 대해, DBP를 추가하면서 특정 시점에 감소가 나타나면서 첨예한 최대값이 발견된다. 디부틸 프탈레이트 흡수도는 예를 들어 독일 카를스루에 소재의 하케(Haake)로부터 시판되는 레오코드(RHEOCORD) 90을 사용하여 측정될 수 있다. 이러한 목적으로, 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말 12g을 뚜껑으로 닫힌 혼련 챔버에 0.001g까지 정확하게 도입하고, 디부틸 프탈레이트는 뚜껑 내의 구멍을 통해 0.0667 ml/s의 소정의 계량 속도로 계량부가한다. 혼련기는 분당 125 회전수의 모터 속도로 작동된다. 최대 토크에 도달했을 때, 혼련기 및 DBP 계량은 자동적으로 작동을 멈춘다. 소모된 DBP의 양과 칭량된 입자의 양을 사용하여 다음 식에 따라 DBP 흡수도를 계산한다: DBP 수(g/100g) = (DBP 소모량(g)/ 분말의 출발 중량(g)) × 100.

[0041] 본 발명은 또한 본 발명의 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말을 제조하는 방법을 제공하되, 여기서

[0042] a) CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl 및 (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)SiCl<sub>3</sub>으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 규소 화합물을 포함하는 증기, 및 가수분해성 및 산화성 알루미늄 화합물의 증기를 별도로 또는 함께 담체 기체를 사용하여 혼합 챔버 내로 옮기고 (여기서, 규소 화합물(SiO<sub>2</sub>로 계산함)에 대한 알루미늄 화합물 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 계산함)의 중량비는 0.003 내지 0.05임),

[0043] b) 별도로 하나 이상의 연소 기체 및 공기를 이러한 혼합 챔버 내로 옮기고 (여기서, 공기중 산소의 총량은 적어도 연소 기체 및 규소 화합물과 알루미늄 화합물의 완전 연소를 위해 충분함),

[0044] c) 규소 화합물 및 알루미늄 화합물의 증기, 연소 기체 및 공기의 혼합물이 버너 내에서 점화되고 화염이 반응 챔버 내로 타 들어가고,

[0045] d) 이어서 고형물을 기체 상 물질로부터 옮기고, 이어서 상기 고형물을 수증기로 처리한다.

[0046] 상기 방법은 또한 규소 화합물의 증기가 40 중량%의 SiCl<sub>4</sub>를 함유할 수 있는 방식으로 실행될 수 있다. CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> 65 내지 80 중량% 및 SiCl<sub>4</sub> 20 내지 35 중량%의 혼합물이 바람직할 수 있다. 적절한 알루미늄 화합물

은 바람직하게는 염화알루미늄이다. 연소 기체는 바람직하게는 수소, 메탄, 에탄, 프로판 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 수소가 특히 바람직하다. 혼합 챔버 내로 도입된 공기는 적어도 연소 기체 및 규소 화합물과 알루미늄 화합물의 완전 연소를 위해 충분하다. 일반적으로, 과잉의 공기가 사용된다. 수증기로 처리하면 입자에 부착된 연소 잔기를 충분히 실질적으로 제거하여 분말이 연소 1 중량% 이하, 바람직하게는 연소 0.2 중량% 이하를 함유하도록 하는 목적을 달성할 수 있다.

[0047] 또한, 화염 가수분해에 의해 생성된 산화물 또는 혼합 산화물은 x선 무정형이다. x선 무정형 물질은, 그의 장거리 규칙도의 범위가 사용된 x-방사선의 간섭성 길이 이하이고 따라서 어떠한 간섭 패턴도 발생시키지 않는 것이다.

[0048] 본 발명은 또한 본 발명에 따라 제조된 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말을 포함하고 부가적으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물을 포함하는 혼합 산화물 조성물을 제공하고, 본 발명의 혼합 산화물 분말은 pH가 5 내지 6.5의 범위가 되도록 수성 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수산화물 용액으로 처리된다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 다양한 방식으로 도입될 수 있다. 예를 들어 화염 가수분해에 의해 제조된 혼합 산화물을 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 염 용액에 침투시켜 수행될 수 있다. 또 다른 선택양태는 화염 가수분해에 의해 생성된 금속 산화물을 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 염과 촉매의 실질적인 제조 전에 혼합하는 것이다.

[0049] 본 발명은 또한 본 발명에 따라 제조되고 산성 수용액으로 추가로 처리된 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말을 포함하는 혼합 산화물 조성물 (pH는 0 내지 6의 범위임)을 제공한다. 제조 공정에서 혼합 산화물 조성물이 인 공급원으로 처리될 때 유리하다. 사용된 인 공급원은 인산, 포스폰산, 포스핀산, 폴리인산 또는 디히드로겐포스페이트, 바람직하게는 인산일 수 있다. 혼합 산화물 조성물을 물 중에 현탁시키고 이러한 현탁물을 인 공급원과 혼합하여 0 내지 6, 바람직하게는 1 내지 2.5, 특히 2 내지 2.5의 pH가 만들어지도록 하여 처리한다. 후속적으로, 처리된 촉매를 물로 세척하고 100 내지 150°C에서 건조시키고, 300 내지 600°C, 바람직하게는 450 내지 550°C에서 하소시킨다.

[0050] 혼합 산화물 조성물의 각각의 성분의 질량 분율은 다음과 같은 값으로 추정될 수 있다:

[0051] a) 규소: 50 내지 99.9 질량% (SiO<sub>2</sub>로서 계산됨),

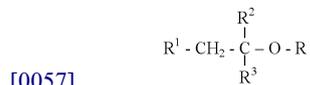
[0052] b) 알루미늄: 0.1 내지 50 질량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 질량%, 보다 바람직하게는 1 내지 11 질량% (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로서 계산됨),

[0053] c) 알칼리 금속: 0 내지 15 질량% (M<sub>2</sub>O로서 계산됨) 또는 알칼리 토금속: 0 내지 30 질량% (MO로서 계산됨)

[0054] 본 발명의 추가의 실시양태는, 결합제, 임시 보조제 및 고정제를 첨가하면서 본 발명의 혼합 산화물 조성물을 사용하여 성형 방법으로 성형체를 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0055] 또한 본 발명은 하기 화학식 II의 출발 화합물을 110 내지 450°C의 온도 및 0.1 내지 2 MPa(절대압)의 압력하에 하기 화학식 I의 이소올레핀 및 하기 화학식 III의 화합물로 절단하기 위한 촉매로서 사용된 본 발명의 혼합 산화물 조성물의 용도를 제공한다:

[0056] <화학식 II>



[0058] <화학식 I>



[0060] <화학식 III>

[0061] R - OH

[0062] 상기 식에서,

[0063] 화학식 I 내지 III에서 R 라디칼은 H, 또는 1 또는 2개의 탄소 원자(들)를 갖는 알킬 라디칼이고, R1 라디칼은

H 또는 메틸 또는 에틸 라디칼이고, R2 및 R3 라디칼은 각각 메틸 또는 에틸 라디칼이고, 여기서 R2 및 R3 라디칼은 동일 또는 상이할 수 있다.

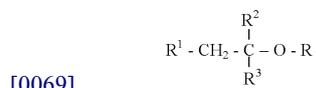
[0064] 또한 본 발명은 하기 화학식 II의 출발 화합물을 110 내지 450℃의 온도 및 0.1 내지 2 MPa(절대압)의 압력하에 하기 화학식 I의 이소올레핀 및 하기 화학식 III의 화합물로 절단하기 위한 방법으로서, 사용된 촉매가 화염 가수분해에 의해 제조된 혼합 산화물 조성물이고 상기 혼합 산화물 조성물의 각각의 성분의 질량 비율이 다음 값을 가질 것으로 추정되는 것을 특징으로 한다:

[0065] a) 규소: 50 내지 99.9 질량% (SiO<sub>2</sub>로서 계산됨),

[0066] b) 알루미늄: 0.1 내지 50 질량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 질량%, 보다 바람직하게는 1 내지 11 질량% (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로서 계산됨),

[0067] c) 알칼리 금속: 0 내지 15 질량% (M<sub>2</sub>O로서 계산됨) 또는 알칼리 토금속: 0 내지 30 질량% (MO로서 계산됨)

[0068] <화학식 II>



[0070] <화학식 I>



[0072] <화학식 III>

[0073] R - OH

[0074] 상기 식에서,

[0075] 화학식 I 내지 III에서 R 라디칼은 H, 또는 1 또는 2개의 탄소 원자(들)를 갖는 알킬 라디칼이고, R1 라디칼은 H 또는 메틸 또는 에틸 라디칼이고, R2 및 R3 라디칼은 각각 메틸 또는 에틸 라디칼이고, 여기서 R2 및 R3 라디칼은 동일 또는 상이할 수 있다.

[0076] 특히 본 발명의 실시양태에서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물은 상기 방법을 위한 촉매로서 사용된 혼합 산화물 조성물 중 부가적으로 존재하고, 이러한 목적으로 혼합 산화물 조성물을 수성 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수산화물 용액으로 처리하고, 처리 중에 pH가 5 내지 6.5의 범위가 되도록 한다. 본 발명의 추가의 실시양태는, 상기한 방법을 위한 촉매로서 사용된 혼합 산화물 조성물을 그의 제조 동안 수성 산성 용액으로, 처리 중 pH가 2 내지 2.5의 범위가 되도록 처리하는 것을 특징으로 한다.

[0077] 촉매로서 본 발명의 혼합 산화물 조성물을 사용하여 알킬 tert-알킬 에테르 (ATAE) 또는 3급 알콜을 기체 상 절단함으로써 이소올레핀을 제조하는 방법은 몇 가지 장점이 있다. 즉, 70%가 넘는 공급원료의 전환율의 경우에도, 상응하는 이소올레핀은 99%를 넘는 선택도로 형성된다. 알킬 tert-부틸 에테르 (ATBE)의 절단의 경우, 제거된 알콜로부터 형성된 에테르에 대한 선택도는 30% 미만이다. 110 내지 450℃의 비교적 낮은 절단 반응 온도, 바람직하게는 180 내지 300℃의 절단 온도에서 절단될 수 있다. 이러한 전환은, 형성된 이소올레핀이 냉각수에 대해 응축할 수 있도록 0.3 MPa(절대압)보다 큰 압력에서 수행될 수 있다. 상기 촉매는 긴 유효 수명이 주목할 만하다. 상기 촉매는 어떠한 중금속도 함유하지 않으며 따라서 생태계를 걱정할 만한 물질이 그의 제조 동안에도 발생하지 않고 그의 폐기 과정 동안에도 발생하지 않는다. 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 토금속 산화물의 비율을 변화시킴으로써, 활성이 어떠한 반응물에 대해서도 최적으로 조절될 수 있다.

[0078] 상기 촉매를 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법은, 화염 가수분해에 의해 생성된 규소-알루미늄 혼합 산화물이 촉매 성분으로서 사용되었다는 점에서 주목할 만하다.

[0079] 촉매로서 사용된 본 발명의 혼합 산화물 조성물은 원소 알루미늄, 규소 및 산소 뿐만 아니라 또한 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 함유한다. 선행 기술에 충분히 공지된 바와 같이, 고정층 반응기에서 반응을 수행하기 위한 변수들이 공업적으로 중요한데, 화염 가수분해 또는 발열성 수단에 의해 생성된 상기 혼합 산화물 조성물을 결합제를 첨가하면서 성형 방법에 도입할 필요가 있다. 사용된 적절한 결합제는 알루미나, 세라믹 점토,

콜로이드 뿐만 아니라 예를 들어 무정형 제올라이트일 수 있다. 적절하게는, 화염 가수분해에 의해 제조되고 이러한 방식으로 변형된 혼합 산화물 조성물은 낮은 유동 저항을 제공하는 형태로, 예를 들어 과립, 펠릿 또는 성형체, 예를 들어 정제, 실린더, 구, 압출물 또는 고리 형태로 사용된다. 예를 들어, 일반적으로 화염 가수분해에 의해 생성된 혼합 산화물 조성물 1 내지 20 질량%를 상기 구체화한 바와 같이 건식 결합제, 임시 보조제, 예를 들어 물, 수용액, 물 대체물, 예를 들어 글리콜, 폴리글리콜 및 부가적인 고정제, 예를 들어 셀룰로스 에테르, 가스제, 예를 들어 폴리사카라이드, 압축보조제, 예를 들어 비이온성 왁스 분산제와 함께 격렬하게 혼합한다. 이러한 작업은 예를 들어 혼련기 또는 고속분산 혼합기에서 수행될 수 있다. 후속적으로, 성형 방법, 예를 들어 펠릿화, 압출 또는 건식 압축으로 고정층 반응기를 위한 성형체를 생성한다. 도입 전에, 성형체를 200 내지 700°C의 온도에서 하소시키고, 이로써 임시 보조제가 제거된다.

[0080]

이와 관련하여, 본 발명의 조성물의 추가의 실시양태는

[0081]

a) 알루미늄,

[0082]

b) 세라믹 점토,

[0083]

c) 콜로이드

[0084]

를 포함하는 군으로부터 선택된 부가적인 결합제를 사용하면서, 불활성 다공성 담체 물질, 예를 들어 이산화규소가 사용되어

[0085]

i) 구형,

[0086]

ii) 실린더형,

[0087]

iii) 타원형,

[0088]

iv) 다중소엽형(polylobular) 몸체

[0089]

를 포함하는 군으로부터 선택된 1 내지 10 mm 범위 크기의 상이한 3차원 형태의 성형물을 생성하는 것을 특징으로 한다.

[0090]

본 발명의 촉매는 바람직하게는 5 내지 600 m<sup>2</sup>/g, 바람직하게는 20 내지 200 m<sup>2</sup>/g의 BET 표면적 (질소를 사용한 부피 측정 수단에 의해 DIN ISO 9277에 따라 측정됨)을 갖는다. 본 발명의 촉매가 활성 조성물로서 지지체 상에 적용되면, 활성 조성물만이 명시된 범위 내의 BET 표면적을 갖는다. 본 발명의 촉매의 기공 부피는 바람직하게는 0.5 내지 2.0ml/g, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.5ml/g이다. 기공 부피는 바람직하게는 시클로hex산법에 의해 측정된다 (이 방법에서, 시험될 샘플을 먼저 110°C에서 일정한 중량까지 건조시킴). 후속적으로 정확히 0.01g까지 칭량된 샘플 약 50ml를 세척된 함침 튜브 내로 도입하고, 상기 튜브를 일정한 중량까지 건조시킨다 (이때 상기 튜브는 더 낮은 단부에 그라운드-글라스 탭(ground-glass tap)을 갖는 배출구 오리피스를 포함하는 것임). 배출구 오리피스는 작은 조각의 폴리에틸렌으로 덮여 있으며, 따라서 샘플에 의해 배출구 오리피스가 막히는 것이 방지된다. 함침 튜브를 샘플로 가득 채운 후, 튜브를 조심스럽게 밀폐한다. 후속적으로, 함침 튜브를 물-분사 펌프에 연결하고, 그라운드-글라스 탭을 열고 물을 분사하여 함침 튜브에서의 압력을 20 mbar (절대압)로 만든다. 이러한 압력을 병렬로 연결된 압력계로 확인할 수 있다. 20분 후, 그라운드-글라스 탭을 닫고 빠져 나온 함침 튜브를 후속적으로 시클로hex산 저장소에 연결하고, 상기 저장소에는 정확하게 측정된 부피의 시클로hex산이 초기에 충전되었으며 그라운드-글라스 탭을 열어 시클로hex산이 저장소로부터 함침 튜브 내로 빨려 들어가게 한다. 그라운드-글라스 탭을 전체 샘플이 시클로hex산으로 넘쳐날 때까지 열어 둔다. 후속적으로, 그라운드-글라스 탭을 다시 닫는다. 15분 후, 함침 튜브를 조심스럽게 환기시키고 흡수되지 않은 시클로hex산을 저장소 내로 방출한다. 함침 튜브 내에 붙어 있거나 배출구 오리피스 내에 있거나 시클로hex산 저장소와의 연결부에 있는 시클로hex산을, 흡입 볼로부터 1회 조심스럽게 압력 펄스를 주어 환기 라인을 통해 저장소 내로 전달할 수 있다. 저장소 내에 존재하는 시클로hex산의 부피를 기록한다. 기공 부피를 흡수된 시클로hex산의 부피로부터 계산하고, 이를 측정 전 저장소 내의 시클로hex산 부피로부터 측정 후의 저장소 내의 시클로hex산의 부피를 뺀 것을 분석된 샘플 질량으로 나누어 측정한다.

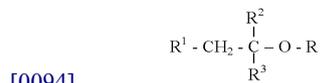
[0091]

본 발명의 촉매는 또한 지지체, 예를 들어 금속, 중합체 또는 세라믹 지지체에 적용될 수 있고, 바람직하게는 촉매가 사용될 반응에 대해 불활성인 지지체에 적용될 수 있다. 보다 특히, 본 발명의 촉매를 금속 지지체, 예를 들어 금속 시트 또는 금속 메시에 적용할 수 있다. 본 발명의 촉매와 함께 제공된 이러한 지지체를 예를 들어 반응기 또는 반응성 종류 칼럼에서 내부물로서 사용할 수 있다. 지지체는 금속, 유리 또는 세라믹 구, 또는 무기 산화물의 구일 수 있다. 본 발명의 촉매가 내부 지지체에 적용되었을 때, 불활성 지지체의 질량 및 조성

은 상기 촉매의 조성을 결정하는데 고려하지 않는다. 또한 본 발명의 촉매를 불활성 물질을 사용하여 희석할 수 있다. 이러한 희석은 반응기 내에 촉매를 도입하기 전 또는 도입중에 마무리 처리된 촉매를 불활성 물질과 혼합함으로써 이루어지거나, 또는 촉매의 제조중 가능한 한 빨리 이루어질 수 있다.

[0092] 본 발명의 촉매 또는 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 촉매를 수많은 반응을 위한 촉매로서 사용할 수 있다. 보다 특히, 본 발명의 촉매 또는 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 촉매를, 하기 화학식 II의 출발 화합물을 110 내지 450°C의 온도 및 0.1 내지 2 MPa(절대압)의 압력하에 하기 화학식 I의 화합물 및 하기 화학식 III의 화합물로 접촉 기체 상 절단함으로써, 하기 화학식 I의 이소올레핀을 제조하는 방법에 사용할 수 있다:

[0093] <화학식 II>



[0095] <화학식 I>



[0097] <화학식 III>

[0098] R - OH

[0099] 상기 식에서,

[0100] 화학식 I 내지 III에서 R 라디칼은 H, 또는 1 또는 2개의 탄소 원자(들)를 갖는 알킬 라디칼이고, R<sup>1</sup> 라디칼은 H 또는 메틸 또는 에틸 라디칼이고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 라디칼은 각각 메틸 또는 에틸 라디칼이고, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 라디칼은 동일 또는 상이할 수 있다.

[0101] 사용된 화학식 II의 화합물은 예를 들어 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 3급 알콜일 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 이러한 방법에서 화학식 II의 화합물인 tert-부탄올 (TBA)을 절단하여 화학식 I의 화합물로서 이소부텐과 화학식 III의 화합물로서 물을 수득한다.

[0102] 본 발명에 따른 절단 방법에 사용된 TBA는 다양한 공업 공정으로부터 생길 수 있다. 가장 중요한 것은 이소부텐계 C<sub>4</sub> 탄화수소 혼합물과 물의 반응이다. TBA의 제조는 예를 들어 특허 명세서 DE 103 30 710 및 US 7 002 050에 개시되어 있다. TBA는 순수한 형태로 사용되거나, TBA/물 공비 혼합물의 형태로 또는 또 다른 TBA/물 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

[0103] 바람직하게는, 본 발명에 따른 절단 방법에서 R이 메틸 또는 에틸 라디칼인 화학식 II의 화합물이 절단된다. 본 발명에 따른 절단 방법에 사용될 수 있는 알킬 tert-알킬 에테르는 예를 들어 메틸 tert-부틸 에테르, 에틸 tert-부틸 에테르 또는 tert-아밀 메틸 에테르 (TAME)이다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 촉매 또는 본 발명에 따라 제조된 촉매를 본 발명에서 사용할 때, 메틸 tert-부틸 에테르를 이소부텐 및 메탄올로 절단하거나, 에틸 tert-부틸 에테르를 이소부텐 및 에탄올로 절단한다.

[0104] 본 발명에 따른 절단 방법에서, 매우 다양한 상이한 방법으로부터 생길 수 있는 ATAE를 사용할 수 있다. MTBE의 제조는 예를 들어 DE 101 02 062에 개시되어 있다. ETBE의 제조는 예를 들어 DE 10 2005 062700, DE 10 2005 062722, DE 10 2005 062699 또는 DE 10 2006 003492에 개시되어 있다.

[0105] 본 발명의 촉매를 사용한 기체 상의 본 발명의 절단은 바람직하게는 110 내지 400°C의 온도에서 수행된다. 사용된 출발 물질이 MTBE일 때, MTBE가 이소부텐 및 메탄올로 절단되는 것은 바람직하게는 150 내지 350°C의 온도, 보다 바람직하게는 180 내지 300°C의 온도에서 수행된다.

[0106] 본 발명에 따른 절단 방법은 바람직하게는 0.1 내지 2 MPa(절대압)의 반응 압력에서 수행된다. 이소부텐이 생성물일 때, 본 발명에 따른 절단 방법을 0.2 내지 1 MPa(절대압)의 압력에서, 바람직하게는 0.5 내지 0.8 MPa(절대압)의 압력에서 수행하는 것이 유리할 수 있다. 이소부텐은 이러한 압력에서 냉각수에 대해 응축하기 때문에 특히 유리하다.

[0107] 본 발명에 따른 절단 방법에서 촉매 비공간속도(specific catalyst space velocity, WHSV; 시간당 촉매의 g당

실온에서 반응물의 g)는 바람직하게는 0.1 내지 100 h<sup>-1</sup>, 보다 바람직하게는 0.5 내지 30 h<sup>-1</sup>이다. 사용된 출발 물질 MTBE일 때, MTBE의 이소부텐 및 메탄올로의 절단은 바람직하게는 0.1 내지 100 h<sup>-1</sup>, 보다 바람직하게는 0.25 내지 25 h<sup>-1</sup>의 WHSV에서 수행된다.

[0108] 절단 생성물 혼합물의 후처리의 복잡성을 최소화하기 위해, 직행 경로에서 높은 전환율을 겨냥하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법을 절단될 화합물의 전환율이 70%를 초과하도록, 바람직하게는 80%를 초과하도록, 보다 바람직하게는 90% 초과 내지 100%이도록 수행한다. 반응물이 문제가 되는 부수적인 성분을 포함할 때, 전환율을 제한하는 것이 적당하다. 예를 들어 공급원료 혼합물이 절단될 MTBE 뿐만 아니라 또한 2-메톡시부탄을 포함할 때, 반응 혼합물에서 이소부텐에 대한 선형 부텐의 소정의 비율을 초과하지 않도록 직행 경로에서 전환율을 감소시키는 것이 필요할 수 있다. 따라서 MTBE를 포함하는 공급원료 혼합물에서 2-메톡시부탄 함량의 수준에 따라 MTBE의 허용가능한 전환율을 제한하는 것이 유리하다. 전환율의 제한은 예를 들어 WHSV를 증가시키고/증가시키거나 반응 온도를 낮춤으로써 달성될 수 있다.

[0109] 소정 비율의 물을 반응기 공급물에 첨가할 때 몇몇 촉매의 활성 및/또는 선택도에 유리할 수 있다. 따라서 예를 들면 JP 19912201에는 물을 알칼리 금속- 또는 알칼리 토금속-도핑된 알루미늄노실리케이트에 연속적으로 첨가하여 부수적인 성분의 형성을 감소시키는 것이 개시되어 있다. 반응기 투입구에서 물의 비율이 바람직하게는 0 내지 5 질량%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 1.5 질량%가 되도록, 촉매 조정을 위한 물을 선택적으로 첨가할 수 있다. 사용된 공급수는 바람직하게는 완전한 탈염수이거나 증류수 또는 수증기이다.

[0110] 절단 생성물 혼합물이 공지된 공업 공정에 의해 생성될 수 있다. 선택적으로 부분적 방출 또는 정화 후, 전환되지 않은 반응물을 재활용하여 절단에 도입할 수 있다.

[0111] 수득된 이소올레핀을 도입부에서 개시된 바와 같이 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 절단 방법에 의해 제조된 이소부텐을 특히 부틸 고무, 폴리이소부틸렌, 이소부텐 올리고머, 분지형 C<sub>5</sub>-알데히드, C<sub>5</sub>-카르복실산, C<sub>5</sub>-알콜, C<sub>5</sub>-올레핀, tert-부틸 방향족, 및 메타크릴산 및 그의 에스테르의 제조를 위해 사용할 수 있다.

[0112] ATAE의 절단시 수득된 알콜을 위크업한 후, 예를 들어 ATAE의 합성을 위해 재사용할 수 있다.

[0113] 본 발명에 따른 방법 및 본 발명의 촉매를 이후 실시예를 통해 설명하되, 본 발명을 이러한 예시적 실시양태에 제한하고자 함이 아니다. 이후 범위, 일반식 또는 화합물 부류가 명시될 때, 해당 범위 또는 예시적으로 언급된 화합물의 군 뿐만 아니라 개별적 값 (범위) 또는 화합물을 선택함으로써 수득될 수 있는 모든 하위 범위 또는 하위 군의 화합물을 포함하고자 한다.

[0114] 하기 실시예는 본 발명의 촉매 및 본 발명의 촉매를 사용하는 방법을 예시하고자 한 것이다.

[0115] **실시예 1: 본 발명의 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말의 제조**

[0116] CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> 45 kg/h 및 SiCl<sub>4</sub> 15 kg/h로 이루어진 혼합물의 증기 및 염화알루미늄 0.6 kg/h의 증기를 서로 별도로 담체 기체로서 질소를 사용하여 혼합 챔버 내로 옮겼다. 상기 증기를 수소 14.6 m<sup>3</sup>(STP)/h 및 무수 공기 129 m<sup>3</sup>(STP)/h와 함께 버너의 혼합 챔버 내에서 혼합하고 중앙 튜브를 통해 반응 혼합물이 점화되는 단부에서 공급하고, 그곳에서 연소시켰다. 생성된 분말을 후속적으로 필터 내에서 분리해 내고 400 내지 700 °C에서 스팀으로 처리하였다. 상기 분말은 이산화규소 99 중량% 및 산화알루미늄 1 중량%를 함유하였다. BET 표면적은 173 m<sup>2</sup>/g이었다. DBP 수는 326 g/혼합 산화물 100 g이었다.

[0117] 두께가 약 5 nm인 표면에 근접한 층에서 일차 입자에서의 중량비 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>표면</sub>를 측정하기 위해, XPS 분석을 사용하였다. 0.0042의 중량비 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>표면</sub>를 수득하였다. 전체 일차 입자에서의 중량비 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>ttl</sub>를 분말상에 x선 형광 분석에 의해 측정하였다. 0.010의 중량비 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>ttl</sub>를 수득하였다. 2.4의 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>ttl</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>표면</sub> 값을 수득하였다.

[0118] **실시예 2: 촉매 압출물의 제조 (본 발명)**

[0119] 열로 제조된 알루미늄노실리케이트 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 계산할 때, Al 1 질량%) 600 g, 시판되는 셀룰로스 에테르 24 g, 가압 보조제로서 시판되는 비이온성 왁스 분산액 21 g, 가소제로서 시판되는 폴리사카라이드 3 g, 30% 수성 NH<sub>3</sub> 용액 6g 및 탈염수를 핀-타입 교반기가 달린 고속분산 혼합기 내에서 혼합하였다. 이어서 고속분산 혼합기 내

에서 펠릿화하고 여기서 30 내지 40분 내에 약 1 내지 3 mm의 직경을 갖는 균일하게 둥근 펠릿을 수득하였다. 습윤 펠릿을 시판되는 압출기로 가공하여 3 mm 길이의 압출물을 수득하였다 (나사 하우징 300 mm, 나사 직경 80 내지 64 mm, 전달 속도 160 rpm, 압출 압력 31 kg/h). 이렇게 수득된 압출물을 120℃에서 공기 스트림 중 건조시키고 600℃에서 공기 중에서 하소시켰다.

[0120] **실시예 3: 나트륨 도핑된 촉매 분말의 제조 (본 발명)**

[0121] 발열성 알루미늄오실리케이트 ( $Al_2O_3$ 으로서 계산할 때 Al 1 질량%) 10g 및 증류수 400 ml를 500 ml 재킷 유리 용기 내로 옮겼다. 동시에, 리비히 냉각기가 반응기 중심에 존재하여 액체 상이 증기화되거나 빠져나가는 것을 막는다. 현탁액의 pH (약 4)를, NaOH를 원하는 값까지 부가하여 증가시킨다 (pH = 5, 6 또는 6.5). 현탁액을 전체 반응 시간에 걸쳐 자기 교반기를 사용하여 교반하고 부착된 온도조절기에 의해 70℃까지 가열하였다. 20 h 후 현탁액을 주위 온도까지 냉각시키고 여과하였다. 이로부터 수득된 고형물을 후속적으로 1℃/min의 속도로 500℃까지 머플로에서 가열하고 5 h 동안 최종 온도에서 하소시켰다.

[0122] **실시예 4: 인산-처리된 촉매 분말의 제조 (본 발명)**

[0123] 발열성 알루미늄오실리케이트 ( $Al_2O_3$ 으로 계산할 때 Al 1 질량%) 10 g을 증류수 400 ml 중에 교반하였다 (pH 약 4). 85% 인산을, 원하는 pH (pH = 2.5 또는 pH = 2.0)가 달성될 때까지 현탁액에 첨가하였다. 상기 용액을 실온에서 2 h 동안 교반하고, 이어서 고형물을 여과제거하고 1 h 동안 120℃에서 건조시켰다 (가열속도 = 1℃/min). 후속적으로, 이렇게 수득된 고형물을 증류수 500 ml로 세척하고 여과하고 500℃에서 5시간 동안 하소시켰다 (가열 속도 = 1℃/min).

[0124] **실시예 5: 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE)의 이소부텐 및 메탄올로의 기체 상 절단, 및 tert-부틸 알콜 (TBA)의 이소부텐 및 물로의 기체 상 절단**

[0125] 반응을 T = 498 K 및 P = 0.6 MPa(절대압)에서 등온 조건 하에, 12개의 병렬 반응기 (800 × 8 mm)가 장착된 완전 자동화 촉매 시험 장치 내에서 수행하였다. 통계적 신뢰성을 증가시키기 위해, 촉매 각각의 2개의 샘플을 병렬로 시험하였다 (출발 중량: 분말로서 0.2g). 촉매 샘플을 과립화 석영과 1:5의 비율로 혼합하여 촉매층에서 확실히 등온 특성이 될 수 있도록 하였다. 사용된 참고 촉매는 마그네슘 10 질량% (MgO로 계산할 때)로 도핑되고 21 질량% ( $Al_2O_3$ 으로 계산할 때)의 알루미늄 함량을 갖는 알루미늄오실리케이트로서, 에보니크 데구사 게엠베하(Evonik Degussa GmbH)로부터 시판되는 스페셜리스트 071(Specialyst 071)이었다. MTBE를 질량 유동 조절기를 통해 액체 형태로 계량부가하고, 유리 비드 (d = 2 mm)로 채워지고 병렬형 반응기의 상류에 연결된 증발기 튜브 (200 × 24 mm) 내에서 기체 상으로 전환시켰다. 증발기의 하류에서, 기체 스트림을 분할기 내로 12개의 동등한 분율로 분할하였다. 이는 하류 리스트릭터(restrictor)에 의해 확실히 하였다. 각각의 기체 스트림 성분을 12개의 병렬 반응기 중 하나에 통과시켰다. 반응기를 빠져나오는 배출 가스를 온라인 기체 크로마토그래프에 선택 밸브를 통해 연속적으로 통과시키고 분석하였다. 다른 11가지 스트림을 수거하고 폐기시켰다. 촉매 비공간속도 (WHSV; 시간당 촉매 g당 반응물의 g)는 5 내지 50 h<sup>-1</sup>였다.

[0126] **표 1: MTBE의 절단**

[0127] 반응 조건: 225°C, 0.6 MPa(절대), 촉매 0.2g; 결과는 100 h에서 생산중에 얻었다.

촉매	WHSV [h <sup>-1</sup> ]	MTBE 전환율 [%]	DME 선택도 [%]	C <sub>8</sub> 선택도 [%]
A: Al 11 질량%를 갖는 본 발명의 촉매	18	85	1.16	0.03
B: Al 1 질량%를 갖는 본 발명의 촉매	18	85	0.63	0.06
C: 본 발명에 따르지 않는 촉매	8	85	2.29	0.10
D: Al 50 질량%를 갖는 본 발명의 촉매	25	85	1.49	0.17
E: Al 0.1 질량%를 갖고 BET = 20 m <sup>2</sup> /g인 본 발명의 촉매	8	35	0.07	0.01
F: 실시예 2로부터 취득된 본 발명의 촉매 (pH 5)	17	85	0.35	0.08
G: 실시예 2로부터 취득된 본 발명의 촉매 (pH 6)	16	85	0.37	0.06
H: 실시예 2로부터 취득된 본 발명의 촉매 (pH 6.5)	5	85	0.49	0.05
I: 실시예 3으로부터 취득된 본 발명의 촉매 (pH 2)	35	85	0.13	0.09
J: 실시예 3으로부터 취득된 본 발명의 촉매 (pH 2.5)	28	85	0.24	0.08
K: Al 1 질량%를 갖고 BET = 80 m <sup>2</sup> /g인 본 발명의 촉매	8	85	0.92	0.05

[0128]

[0129] \* 각 경우에 Al 함량은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 계산됨

[0130] A: 발열성 Al/Si 11/BET 표면적 200 m<sup>2</sup>/g

[0131] B: 발열성 Al/Si 1/BET 표면적 200 m<sup>2</sup>/g

[0132] C: 에보닉 테구사 게엠베하로부터 시판되는 제품, 스페셜리스트 071 (21% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 포함하는 침전 알루미늄실리  
케이트, 10% MgO로 도핑됨)

[0133] D: 발열성 Al/Si 50/BET 표면적 50 m<sup>2</sup>/g

[0134] E: 발열성 Al/Si 0.1/BET 표면적 20 m<sup>2</sup>/g

[0135] F: B와 같은 발열성 Al/Si, 실시예 3에 따라 NaOH로 처리됨 (pH 5)

[0136] G: B와 같은 발열성 Al/Si, 실시예 3에 따라 NaOH로 처리됨 (pH 6)

[0137] H: B와 같은 발열성 Al/Si, 실시예 3에 따라 NaOH로 처리됨 (pH 6.5)

[0138] I: B와 같은 발열성 Al/Si, 실시예 4에 따라 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>로 처리됨 (pH 2)

[0139] J: B와 같은 발열성 Al/Si, 실시예 4에 따라 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>로 처리됨 (pH 2.5)

[0140] K: 발열성 Al/Si, BET 표면적 80 m<sup>2</sup>/g

[0141] 표 2: TBA의 절단

[0142] 반응 조건: 225°C, 0.6 MPa(절대), 촉매 0.2g; 결과는 100 h에서 생산중에 얻었다.

촉매	WHSV [h <sup>-1</sup> ]	TBA 전환율 [%]	C <sub>8</sub> 선택도 [%]	C <sub>12</sub> 선택도 [%]
본 발명에 따르지 않은 촉매 (스페셜리스트 071)	75	80	0.11	0.05
Al 1 질량%를 갖는 본 발명에 따른 촉매	75	99	0.01	0.01

[0143]

[0144] \* 각 경우에 Al 함량은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로서 계산됨

[0145] 실시예 6: 장기간 실험, 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE)의 이소부텐 및 메탄올로의 기체 상 절단

[0146] 열 캐리어 오일 (사졸 올레핀 & 서팩탄츠 게엠베하(Sasol Olefins & Surfactants GmbH)로부터 시판되는 마를로썸 SH(Marlotherm SH))이 흐르는 가열 재킷이 장착된 고정층 반응기 내에서 절단을 수행하였다. 사용된 반응물은 99.7 질량%의 순도를 갖는 공업용 품질의 MTBE였다 (에보니크 옥세노 게엠베하(Evonik Oxeno GmbH)로부터 시판되는 디베론(Diveron)).

[0147] 반응기에 들어가기 전에, MTBE는 증발기 내에서 180 내지 270℃에서 완전히 증발되었다. 180 내지 270℃의 온도 (반응기 재킷의 공급물 중 마를로썸의 온도) 및 0.6 MPa(절대압)의 압력에서, 5 h<sup>-1</sup>의 WHSV에 상응하게 MTBE 1500 g/시간을 촉매 300 g로 통과시켰다. 기체 상 생성물 혼합물을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 점진적 촉매 탈활성화를 보상하기 위해, 85%의 전환율이 항상 달성되도록 온도를 연속적으로 증가시켰다.

[0148] 실시예 1로부터 크기 3 mm의 원통형 압출물 형태로 얻은 본 발명의 촉매로서 사용된 촉매, 및 에보니크 테구사 게엠베하로부터 크기 3 mm의 원통형 정제 형태의 본 발명에 따른 것이 아닌 시판되는 촉매 스펙셜리스트 071 (21% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 갖는 침전 알루미늄실리케이트, 10% MgO로 도핑됨). 본 발명의 촉매의 높은 촉매 활성 때문에, 동일한 WHSV을 이룰 수 있도록 불활성 물질, 예를 들어 시판되는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (예: 스페랄라이트 512(Spheralite 512))의 질량의 두배로 본 발명의 촉매를 희석시켰다.

[0149] 반응물 및 생성물 혼합물의 조성을 사용하여 이소부텐 전환율, 디메틸 에테르 형성의 선택도 (DME 선택도 = 2\* 전환된 MTBE의 몰수에 비한 형성된 DME의 몰수) 및 옥텐 형성의 선택도 (C<sub>8</sub> 선택도 = 2\*전환된 MTBE의 몰수에 비한 형성된 옥텐의 몰수)를 다양한 반응 시간에 계산하였다. 이러한 값들을 하기 표 3 및 표 4에 정리하였다.

[0150] 표 3: MTBE를 실시예 1에서 제조된 촉매를 사용하여 분해할 때 전환율, 선택도 및 온도 (불활성 물질의 질량의 두 배로 희석됨)

실험 기간 [h]	200	400	600	1000	1400	1600
온도 [℃]	220	230	240	245	248	248
MTBE 전환율 [%]	85	85	85	85	85	85
DME 선택도 [%]	0.15	0.3	0.4	0.6	0.7	0.7
C <sub>8</sub> 선택도 [%]	0.3	0.17	0.09	0.08	0.07	0.07

[0151]

[0152] 표 4: MTBE를 비교 촉매 스펙셜리스트 071을 사용하여 분해할 때 전환율, 선택도 및 온도

실험 기간 [h]	100	250	500	750	1000	1500
온도 [℃]	240	252	258	259	261	262
MTBE 전환율 [%]	85	85	85	85	85	85
DME 선택도 [%]	1.6	2.4	2.9	3.2	3.4	3.7
C <sub>8</sub> 선택도 [%]	0.19	0.12	0.08	0.08	0.07	0.06

[0153]

[0154] 실험 결과의 해석

[0155] 실시예 5에서 표 1은 분말 형태의 본 발명에 따른 촉매를 사용할 때와 본 발명에 따르지 않은 시판되는 촉매 스펙셜리스트 071 (마찬가지로 분말로서)를 사용할 때를 비교할 때 MTBE 절단의 실험결과를 나타낸다. 게다가, 상이한 알루미늄 함량을 갖고 상이한 BET 표면적, 즉 20, 50, 80 및 200 m<sup>2</sup>/g을 갖는 본 발명의 촉매를 비교하였다.

[0156] 2.29%의 DME 선택도를 갖는 본 발명에 따르지 않는 촉매 C는 시험된 모든 촉매들 중 가장 높은 값을 갖는 것이 명백하다. 또한 촉매 활성이 비교적 작는데, 이는 85%의 전환율을 달성하기 위해 8 h<sup>-1</sup>의 낮은 WHSV가 되도록 하여야 되기 때문이다. 또한 C<sub>8</sub> 선택도는 0.1%로 매우 높다. 비교해보면 알루미늄 함량 1 질량%를 갖는 본 발명의 촉매 B가 최선의 결과를 나타낸다. 85%의 전환율이 단지 18 h<sup>-1</sup>의 WHSV에서 달성된다. 동시에, DME 및 C<sub>8</sub>에 대한 선택도는 각각 0.63% 및 0.06%의 값으로 매우 낮다. 알루미늄 함량 0.1 질량% 및 20 m<sup>2</sup>/g의 BET 표면

적을 갖는 촉매 E는 부산물에 대해 훨씬 더 낮은 선택도를 갖지만 그 낮은 촉매 활성 때문에  $8\text{ h}^{-1}$ 의 WHSV에서 35%의 전환율만을 달성한다.

- [0157] 또한 알루미늄 함량 11 질량%를 갖는 본 발명의 촉매 A는 비교적 낮은 부산물 선택도를 나타내고 본 발명에 따르지 않는 참고 촉매보다 높은 촉매 활성을 나타낸다. DME 선택도의 경우, 1.16%의 값으로, 1 질량%의 Al 함량을 갖는 본 발명의 촉매 B보다 다소 열등한 반면  $\text{C}_8$  선택도의 경우 0.03%로 약간 더 우수하다. 50 질량%의 알루미늄 함량을 갖는 촉매 D는 시험된 모든 촉매 중 가장 높은 활성을 나타내지만, 또한 상대적으로 높은 부산물 선택도를 나타낸다. 실시예 3으로부터 1 질량%의 알루미늄 함량을 갖는 NaOH-도핑된 촉매 F, G 및 H는, 설정된 pH에 따라, 상응하는 도핑되지 않은 촉매 B보다 약간 더 낮은 활성을 나타낸다. 그러나, 비교해보면 DME 또는  $\text{C}_8$  형성에 대해 훨씬 낮은 부산물 선택도를 나타낸다. 실시예 4로부터 1 질량%의 알루미늄 함량을 갖는 인산-조정된 촉매 I 또는 J는, 설정된 pH에 따라, 상응하는 조정되지 않은 촉매 B보다 약간 높은 활성을 나타낸다. 동시에, 훨씬 낮은 DME 형성이 관찰되는 반면  $\text{C}_8$  형성은 단지 약간 증가한다.
- [0158] 1 질량%의 알루미늄 함량 및  $200\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는 촉매 B와 비교하여, 단지  $80\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는 촉매 K는 더욱 낮은 촉매 활성을 나타낸다. 부산물에 대한 선택도는 비슷한 수준이다.
- [0159] 요컨대, 이러한 결과로부터 신규한 본 발명의 촉매가 높은 촉매 활성, 및 원하지 않은 부산물 디메틸 에테르 (DME) 및 2,4,4-트리메틸펜텐 ( $\text{C}_8$ )의 낮은 형성을 나타낸다는 것을 추론할 수 있다. 게다가 본 발명의 촉매, 예를 들어 촉매 E의 경우 낮은 알루미늄 함량이 더 낮은 부산물 형성을 유도하지만 또한 더 낮은 촉매 활성도 유도한다는 것이 명백하다. 동일한 경향이 나트륨 함량의 증가에서도 명백하다.
- [0160] 실시예 5에서 표 2는, 본 발명에 따르지 않은 시판되는 촉매 C, 스펙셜리스트 071에 비해 1%의 알루미늄 함량을 갖는 본 발명의 촉매 B (각 경우 분말 형태)를 사용하여 tert-부탄 (TBA)를 절단한 결과를 나타낸다. 여기서 본 발명의 촉매가 더 높은 촉매 활성, 및 원치 않는 부산물 2,4,4-트리메틸펜텐 ( $\text{C}_8$ ) 및  $\text{C}_{12}$  성분의 더 낮은 형성을 나타낸다는 것이 명백하다.
- [0161] 실시예 6에서 표 3 및 4는 과일롯 공장으로부터, 1 질량%의 알루미늄 함량을 갖는 본 발명의 촉매 B 및 본 발명에 따르지 않는 촉매 C, 스펙셜리스트 071을 사용하여 MTBE를 절단할 때 장기간 실험의 결과를 나타낸다. 여기서 양쪽 촉매 모두 분말 형태로 사용되지 않으며 성형체의 형태로 사용되었다. 높은 촉매 활성으로 인해, 본 발명의 촉매 B는 불활성 물질 ( $\alpha$ -산화알루미늄)의 질량의 두배로 회석된다.
- [0162] 양 실험 모두에서, 느린 탈활성화로 인해, 온도가 첫 대략 1500 h 내에 20 내지  $30^\circ\text{C}$ 만큼 상승되어야 한다는 것이 명백하다. 그러나, 본 발명의 촉매 B의 경우, 이는 참고 촉매 C에 비해 더 낮은 온도 수준에서 발생하고, 따라서 나중 단계까지 장치의 온도 한계에 도달하지 않는다.
- [0163] 그러나 대부분의 경우, 공업 작업시 고순도 이소올레핀의 제조를 목적하는 한 알킬 tert-알킬 에테르 및 tert-알콜의 절단에서 촉매의 수명은 촉매의 활성에 의해서 제한되지 않고 원치 않는 부산물의 생성에 의해서 제한된다. 부산물의 특정 양부터는, 공업 공장은 더 이상 목적하는 생성물 사양이 달성될 정도까지 부산물을 감소시킬 수 없다. 본 발명의 촉매 B는 부산물을 더 낮은 수준으로 형성하기 때문에 본원에서 확실히 장점을 갖는다. 보다 특히, 제거하기 힘든 DME는 더 적은 정도로 형성된다.