(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 4/16

(45) 공고일자 2001년09월17일
(11) 등록번호 10-0293737
(24) 등록일자 2001년04월06일

(21) 출원번호 10-1996-0010841
(22) 출원일자 1996년04월10일

(65) 공개번호 특1996-0037704
(43) 공개일자 1996년11월19일

(30) 우선권주장 95 04259 1995년04월10일 프랑스(FR)

(73) 특허권자
앵스띠뛰 프랑세 뒤 뻬뜨롤
앙드레프 프랑스와
프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉘 드 브와 쁘레오 1 4

(72) 발명자
크리스또프 네데
프랑스공화국 92600 아즈니에르 쒸르 쎈느 뤼 드 프로니 48
베르나르 딱씰
프랑스공화국 30340 쌀랭드르 아브뉘 뤼씨엥 쟐라베르 8

(74) 대리인
박해선
박해선
조영원
윤여범

심사관 : 백영란

(54) 킬레이트된유기금속화합물및이를함유하는알루미나비드의흡착방법

요약

본 발명은 킬레이트된 유기금속 화합물을 회전 기술을 사용하여 알루미나 분말을 덩어리화시킴으로써 제조된, 100Å 이상의 직경의 기공의 부피가 0.10 ㎤/g 이상이며, 1㎛ 이상의 직경의 기공의 부피가 0.05 ㎤/g 이상이고, 그 직경이 4㎜ 미만인 알루미나-기재 비드와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 킬레이트된 유기금속 화합물의 흡착 방법을 제공한다. 또한 본 발명은 킬레이트된 유기금속 화합물을 포함하는 알루미나 비드에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

킬레이트된 유기금속 화합물 및 이를 함유하는 알루미나 비드의 흡착 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 킬레이트된 유기금속 화합물을 적절한 특성을 가진 알루미나-기재의 비드와 접촉시키도록 하는 킬레이트된 유기금속 화합물의 흡착방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 배위 촉매의 존재하에 올레핀류를 중합 반응시킴으로써 수득된 폴리올레핀을 정제하는 방법에 관한 것이다. 또한 킬레이트된 유기금속 화합물을 포함하는 알루미나 비드에 관한 것이다.

폴리올레핀류는 일반적으로 원소 주기율표의 IVB, VB 및 VIB 족의 원소, 더욱 상세하게는 바나듐, 티타늄 및 지르코늄을 포함하는 중합 촉매의 존재하에 모노머류와 1-부텐, 2-옥텐 등과 같은 공단량체를 첨가하여 중합 반응시킴으로써 제조된다. 또한 이들 촉매는 유기금속 화합물(메탈알킬)을 위한 환원제로서, 금속 수소화물 또는 금속 수산화물을 포함한다.

일반적으로 전이 촉매라고 부르는 이들 촉매는 올레핀류의 중합 반응에 대해 높은 촉매 활성을 나타낸다.

그러나, 중합 반응이 끝난 후, 수득된 폴리올레핀은 촉매로부터 발생된 금속 잔류물로 오염되어있다. 따라서, 사용하기 전에 착색이나 분해와 같은 유독성을 피하기위해 정제하는 것이 필수불가결하다.

더욱이, 올레핀류의 중합 공정은 일반적으로 중합 반응 동안 미반응된 단량체와 폴리올레핀중에 존재하는 용매를 회수하는 단계를 포함하고 있다.

이들 용매와 단량체는 중합 반응 공정으로 재순환된다. 이들 화합물에 존재하는 금속은 장치 부식 문제를 발생시킨다.

촉매로부터 발생되는 금속 잔류물을 제거하기위한 방법중의 하나는 중합반응으로부터 발생되는 혼합물을 유기 화합물과 접촉시키는 것이다. 그 결과, 금속 잔류물과 도입된 유기 화합물 사이의 착물 형성 반응이 일어나, 킬레이트된 유기금속 화합물이 생성된다.

다음에, 이들 킬레이트된 유기금속 화합물을 폴리올레핀과 분리하기위해, 각종 흡착제, 특히 알루미나를 사용하는 것이 공지되어 있다.

사용된 흡착제중에서, 분말 또는 여러 형태의 블록 보다도 더욱 용이하게 취급할 수 있는 비드 형태의 흡착제를 사용하는 것이 유리하다. 사실상, 비드 형태의 제품은 예컨대 정제 칼럼을 충전시키고 배출시키기위한 기송 시스템을 사용하여 이송될 수 있다.

흡착제중에서, 알루미나가 비드 형태로 용이하게 제조될 수 있다.

본 발명의 목적은 선행 기술의 제품의 그것과 비교하여 개선된 흡착도를 나타내는 킬레이트된 유기금속 화합물의 흡착을 위한 알루미나 비드를 제공하는 데 있다.

이러한 목적으로, 본 발명은 킬레이트된 유기금속 화합물을 희전 기술을 사용하여 알루미나 분말을 덩어리화시킴으로써 제조된, 100 Å 이상의 직경의 기공의 부피가 0.10 ㎤/g 이상이며, 1㎛ 이상의 기공의 부피가 0.05 ㎤/g 이상이고, 그 직경이 4 ㎜ 미만인 알루미나-기재 비드와 접촉시키는 킬레이트된 유기금속 화합물의 흡착 방법을 제공한다.

또한 본 발명은 상기에서 정의된 방법에 따라 접촉시킨 후 수득된 킬레이트된 유기 금속 화합물을 포함하는 알루미나 비드에 관한 것이다.

무엇보다도 본 발명은 킬레이트된 유기금속 화합물의 흡착 방법에 관한 것으로, 상기 화합물은 회전 기술을 사용하여 알루미나 분말을 덩어리화시킴으로써 제조된, 100 Å 이상의 직경의 기공의 부피가 0.10 ㎤/g 이상이며, 1㎛ 이상의 기공의 부피가 0.05 ㎤/g 이상이고, 그 직경이 4㎜ 미만인 알루미나-기재 비드와 접촉된다.

바람직하게는 상기 방법은 100 Å 이상의 직경의 기공의 부피가 0.15 ㎤/g 이상이며, 1㎛ 이상의 기공의 부피가 0.08 ㎤/g 이상인 비드를 사용한다.

더욱 더 바람직하게는, 비드는 100 Å 이상의 직경의 기공의 부피가 0.2 ㎤/g 이상이며, 1㎛ 이상의 기공의 부피가 0.1 ㎤/g이상이다.

100Å이상, 또는 1㎛ 이상의 기공의 부피는 100 Å 이상, 또는 1 ㎛ 이상의 직경의 크기를 가진 모든 기공에 의해 만들어진 누적 부피를 나타낸다. 이들 부피는 캘빈식이 적용되는 수은 침투법에 의해 측정된다.

본 발명의 방법에 따라 비드는 유리하게는 3㎜ 미만, 바람직하게는 2.5 ㎜ 미만의 직경을 나타낸다. 비드의 직경은 슬라이딩 칼리퍼 게이지(a sliding calliper gauge)에 의해 측정된다.

본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있는 비드의 제조 방법은 선행 기술분야에 숙련된 사람에게 공지되어 있다.

예를 들면, 조절된 다공도와 직경을 가지고 있는 비드 제조 방법중의 하나는 알루미나 분말을 덩어리화시킴으로써 알루미나 비드를 제조하는 것으로 구성될 수도 있다. 덩어리화시킨 후, 수득된 비드는 일정한 수분 함량의 대기하에 유지시킴으로써 숙성과 같은, 기계적인 강도를 개선시키도록 하는 여러가지 조작을 수행한 후, 하소시킨 다음 이 비드에 다수의 산 용액을 침투시키고 일정한 대기중에서 열처리시킬 수 있다. 마지막으로, 활성화시키기위해 이 비드를 건조시키고 하소시킨다. 예를 들면, 비드는 300 내지 1000℃, 바람직하게는 300 내지 800℃의 온도에서 하소시킬 수 있다.

이러한 유형의 방법은 일정한 기공 크기와 분포를 가진 비드를 수득할 수 있도록 해준다. 이들 크기와 분포는 일반적으로 덩어리화되는 단계에서 생성된다.

다공도는 알루미나 분말의 입자 크기를 선택하거나 상이한 입자 크기를 가진 다수의 알루미나 분말을 덩어리로 만드는 것과 같은 다양한 수단에 의해 얻을 수 있다. 다른 방법은 덩어리화 단계 이전이나 동안 가열하면 완전히 사라지는 기공 형성제로 부르는 화합물을 알루미나 분말과 혼합함으로써 비드내에 다공도를 얻는 것이다.

언급할 수 있는 기공 형성 화합물의 예로는, 톱밥, 차콜, 황, 타르, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐알콜과 같은 플라스틱 또는 플라스틱 에멀젼, 나프탈렌 등을 들 수 있다. 기공 형성 화합물의 첨가량은 결정적인 것은 아니지만 목적하는 기공의 부피에 의해 결정된다.

출발 물질로 사용되는 알루미나 분말은 침전과 같은 종래의 공정 혹은 겔 공정 및 바이어 수화물(Bayer hydrate)(하이드라길라이트, hydragillite)와 같은 수산화알루미나의 급속 탈수를 사용한 공정에 의해 수득될 수 있다. 후자의 알루미나가 본 발명에서 선호된다.

본 발명에 따른 비드의 덩어리화는 회전 기술을 사용하여 직접적으로 알루미나 분말상에서 수행된다. 회전 기술은 그 자체와 접촉할 입상화될 제품을 위치시키고 그것을 회전시킴으로써 수행되는 장치을 의미한다. 로타리 코팅 팬과 로타리 드럼이 이러한 유형의 제품으로 언급할 수 있다.

또한 일정한 직경의 기공의 부피를 조절하는 것은 알루미나 분말 그리고 임의의 물의 유입 속도, 또는 장치의 회전 속도를 적절하게 조절함으로써 혹은 기공 개시제를 도입함으로써 덩어리화 단계를 통해 수행될 수 있다.

본 발명에 따른 방법에서 사용되는 비드는 유리하게는 100 ㎡/g 이상, 바람직하게는 150 ㎡/g 이상, 더욱 더 바람직하게는 200 ㎡/g 이상의 비표면적을 나타낸다. 이러한 비표면적은 BET 표면적이다. BET 표면적은 미국화학회지 60권 309 페이지(1938년)에 기재된 Brunauer-Emmett-Teller방법으로부터 만들어진 ASTM 기준 D 3663-78에 따라 질소 흡착에 의해 측정된 비표면적을 의미한다.

본 발명에 따른 방법은 킬레이트된 유기금속 화합물의 개선된 흡착도를 60% 이상으로 수득가능하게 해준다. 이러한 흡착도는 하기의 흡착 시험에서 정의된 일정한 조건에서 반응 혼합물에 도입된 초기 금속량과 관련하여 비드에 의해 흡착된 금속의 비를 나타낸다.

비드는 알칼리와 알킬리 토금속을 포함하는 군으로부터 선택된 원소의 화합물 한 종 이상을 포함한다. 이러한 원소 화합물은 원소의 산화물, 수산화물, 염 또는 이들의 혼합물이 될 수 도 있다. 수산화물에 덧붙여, 언급할 수 있는 예로는, 황화물, 질산화물, 할로겐화물, 아세트산염, 포름산염, 탄산염이며, 더욱 일반적으로는 예컨대 카르복실산의 염이다.

나트륨, 칼륨 및 칼슘으로부터 선택된 원소가 바람직하게 사용된다.

알칼리와 알칼리 토금속의 군으로부터 선택된 원소의 화합물의 함량은 알루미나 100 g 당 15 mmol 내지 100 mmol 이며, 바람직하게는 15mmol 내지 100 mmol 이다.

이들 원소의 첨가는 특허출원 제 EP-A-0,379,394 호의 교시에 따라 수행된다.

본 발명은 더욱 상세하게는 킬레이트된 유기금속 화합물, 더욱 구체적으로는 IVB, VB, VIB, VIIB,VIII, IB, IIB의 군으로부터 선택된 금속, 더욱 더 상세하게는 바나듐, 티타늄, 지르코늄 또는 구리에 기재된 금속의 흡착을 위해 상기에 기재된 비드의 사용하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 방법은 특히 아세틸아세톤, 2-에틸-1,3-헥산디올 및 디-2-에틸헥실 포스페이트와 같은 유기 화합물을 사용하여 킬레이트된 유기 금속 화합물의 흡착에 적합하다.

그 결과, 본 발명에 따른 방법은 배위촉매 시스템의 존재하에 올레핀류의 중합 반응에 의해 수득된 폴리올레핀의 정제에 적합할 수 있다. 정제 방법은 본 명세서의 도입부에 기재된 유형의 것으로서 유기화합물과 사전에 접촉되도록한 이 비드는 중합 반응으로부터 수득된 혼합물과 접촉되도록 위치된다.

본 발명은 또한 킬레이트된 유기금속 화합물을 포함하는 알루미나 비드에 관한 것으로, 본 발명의 방법에 따라 회전 기술을 사용하여 알루미나 분말을 덩어리화시킴으로서 형성 제조된 100 Å 이상의 직경의 기공의 부피가 0.10 ㎤/g 이상이며, 1㎛ 이상의 기공의 부피가 0.05 ㎤/g 이상이고, 그 직경이 4 ㎜ 미만인 알루미나 비드를 유기금속 화합물과 접촉시킨다.

본 발명에 따른 방법에서, 상기 알루미나 비드는 유기금속 화합물과 접촉하여 이들을 흡수한다. 유기금속 화합물의 흡착 과정의 마지막에서 비드가 반응기로부터 제거되며 회전 기술에 의해 알루미나 분말을 덩어리화시킴으로써 제조된, 100 Å 이상의 직경의 기공의 부피가 0.10 ㎤/g 이상이며, 1㎛ 이상의 기공의 부피가 0.05 ㎤/g 이상이고, 그 직경이 4 ㎜ 미만인 알루미나 비드가 제조된다.

상기 비드는 흡착된 금속의 특성에 적합한 귀금속을 사용한 어떠한 유형의 촉매 반응에서 지지된 금속 촉매로서 직접적으로 사용될 수 도 있다.

하기 실시예는 본 발명의 범위를 제한함 없이 본 발명을 예시해준다.

[실시예]

[흡착 시험]

보관에 따른 미량의 수분을 제거하고 동일한 조건에서 효율을 비교하기 위해 300℃에서 2 시간동안 사전에 활성화시킨 알루미나 비드상에 흡착시험을 수행하였다.

이 비드를 0.1%(톨루엔의 부피에 대한 중량으로)의 농도로 톨루엔 200㎖ 중에 존재하는 아세틸아세톤($VO(acac)_2$)와 킬레이트된 바나듐을 함유한 비이커에 첨가한다. 교반하면서 이들을 공기로부터 보호시키고 25℃에서 48 시간동안 화합물과 접촉시킨다. 알루미나에 의한 아세틸아세톤과 킬레이트된 바나듐의 흡착도는 UV 가시광 분광기로 측정한 용액의 농도의 변화에 의해 평가하였다.

실시예에서 시험된 모든 비드는 로타리 코팅팬과 히드라길라이트 알루미나를 사용함으로써 제조되었다.

[실시예 1] : 100 Å과 1 ㎛ 이상의 직경의 기공 부피의 영향

	직경(mm)	비표면적 (m^2/g)	$V_{100Å}$ (cm^3/g)	$V_{1\mu m}$ (cm^3/g)	흡착도
비드 1 비교	2.2	324	0.06	0.04	55.4%
비드 2	1.9	344	0.17	0.09	64%
비드 3	1.9	333	0.26	0.15	71.5%
비드 4	1.9	350	0.27	0.20	81.2%
비드 5	1.9	308	0.30	0.23	78.6%

100Å 이상의 직경의 기공의 부피가 0.06 ㎤/g 이상이며, 1㎛ 이상의 기공의 부피가 0.04 ㎤/g 이상인 비드 1의 흡착도는 55.4 %이며, 반면에 본 발명에 따른 비드의 특성에 맞는 비드 2내지 5의 흡착도는 64% 이상이었다.

[실시예 2] : 비드 직경의 영향

	직경(mm)	비표면적 (m^2/g)	$V_{100Å}$ (cm^3/g)	$V_{1\mu m}$ (cm^3/g)	흡착도
비드 6	1.2	175	0.70	0.34	85.4 %
비드 7	1.7	175	0.70	0.34	84.1 %
비드 8	2.4	175	0.70	0.34	76.3 %
비드 9	3.4	175	0.70	0.34	69.5 %
비드 10	3.15	335	0.26	0.15	60.7 %
비드 11 비교	4.5	335	0.26	0.15	53.6 %
비드 12 비교	4.70	335	0.26	0.15	52.2 %
비드 13 비교	5.5	335	0.26	0.15	46.4 %

4㎜ 이상의 직경을 가진 비드 11 내지 13의 흡착도는 본 발명에 따른 비드의 특성과 일치하는 비드 6 내지 10과는 달리 60%를 초과하지 않았다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

킬레이트된 유기금속 화합물을, 회전 기술을 사용함으로써 알루미나 분말의 덩어리화에 의해 형성 제조된, 100 Å 이상의 직경의 기공의 부피가 0.10 ㎤/g 이상이며, 1㎛ 이상의 직경의 기공의 부피가 0.05 ㎤/g 이상이고, 그 직경이 4 ㎜ 미만인 알루미나 기재 비드와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 킬레이트된 유기금속 화합물의 흡착 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 비드의 비표면적이 100㎡/g 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 비드가 알칼리 및 알칼리 토금속을 포함하는 군으로부터 선택된 원소의 화합물 일종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 알칼리 및 알칼리 토금속을 포함하는 군으로부터 선택된 원소의 화합물 함량이 알루미나 100 g당 15mmol 내지 150 mmol 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 비드가 코팅 팬 혹은 로타리 드럼을 사용하여 알루미나 분말을 덩어리화시킴으로써 형성된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB 및 IIB족으로부터 선택된 금속을 기재로 한 킬레이트된 유기금속 화합물의 흡착 방법.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 바나듐, 티타늄, 지르코늄 또는 구리를 기재로 한 킬레이트된 유기금속 화합물의 흡착 방법.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 아세틸아세톤, 2-에틸-1,3-헥산디올과 디-2-에틸헥실 포스페이드로부터 선택된 킬레이트를 기재로 한 킬레이트된 유기금속 화합물의 흡착 방법.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 배위 촉매 시스템 존재하의 올레핀류 중합 반응에 의해 수득된 폴리올레핀류 정제를 위한, 킬레이트된 유기금속 화합물의 흡착방법.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 2 항의 방법에 따라 접촉시킨 후 수득된 것을 특징으로 하는 킬레이트된 유기금속 화합물을 포함하고 있는 알루미나 비드.

청구항 11.

촉매로서 사용되는 제 10 항에 따른 킬레이트된 유기금속 화합물을 포함하는 알루미나 비드.