(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4168098号
(P4168098)

(45)発行日　平成20年10月22日(2008.10.22)　(24)登録日　平成20年8月15日(2008.8.15)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 31/24	(2006.01)	B01J	31/24	Z
C07C 2/32	(2006.01)	C07C	2/32	
C07C 11/02	(2006.01)	C07C	11/02	
C10G 50/00	(2006.01)	C10G	50/00	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 17　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平6-227486
(22)出願日　平成6年9月22日(1994.9.22)
(65)公開番号　特開平7-163885
(43)公開日　平成7年6月27日(1995.6.27)
審査請求日　平成13年9月21日(2001.9.21)
(31)優先権主張番号　9311381
(32)優先日　平成5年9月22日(1993.9.22)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

前置審査

(73)特許権者　591007826
イエフペ
フランス国　９２８５２　リュエイユ　マルメゾン　セデックス　アヴニュ　ド　ボワープレオ　１エ４
(74)代理人　100083149
弁理士　日比　紀彦
(74)代理人　100060874
弁理士　岸本　瑛之助
(74)代理人　100079038
弁理士　渡邊　彰
(72)発明者　イヴ　ショーヴァン
フランス国　リイル　マルメゾン　アヴニュー　デュ　ジェネラル　ルクレール　６７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】オレフィンの二量化用触媒組成物およびオレフィンの二量化方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも一つのハロゲン化アルミニウム(B)を、少なくとも一つのハロゲン化第四級アンモニウムおよび／または少なくとも一つのハロゲン化第四級ホスホニウム(A)と、少なくとも一つの芳香族炭化水素(C)と接触させた結果生じるイオン特性を持つ非水性媒質中に少なくとも一部溶解した、少なくとも一つの第三級ホスフィンと混合されたまたは錯化された少なくとも一つのニッケル化合物を含み、該非水性媒質はまた、一般式AlR_XX_{3-X}（式中、Ｒは、炭素原子を２～８個有する直鎖または分岐状のアルキル基であり、Ｘは塩素または臭素であり、ｘは１、２または３である）のアルミニウムの有機誘導体(D)を含んでいる、オレフィンの二量化、共二量化またはオリゴマー化用触媒組成物。

【請求項２】

ハロゲン化第四級アンモニウムは、塩化Ｎ－ブチルピリジニウム、臭化エチルピリジニウム、塩化3-ブチル-1- メチルイミダゾリウム、塩化ジエチルピラゾリウムおよび塩化Ｎ－ブチルピリジニウムからなる群より選ばれる、請求項１による触媒組成物。

【請求項３】

ハロゲン化第四級ホスホニウムは塩化テトラブチルホスホニウムである、請求項１または２項による触媒組成物。

【請求項４】

ハロゲン化アルミニウムは塩化アルミニウムである、請求項１～３のうちの１項による触媒組成物。

【請求項５】
芳香族炭化水素は、ベンゼン、一般式$C_6 H_X R_{6-X}$（式中、Ｒはアルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール基であり、ｘは１～５である）の置換ベンゼン、ナフタリン、一般式$C_{10}H_X R_{8-X}$（式中、Ｒは先に定義されたＲであり、ｘは０～７）の置換ナフタリン、アントラセン、一般式$C_{14}H_X R_{8-X}$（式中、Ｒは先に定義されたＲであり、ｘは０～７）の置換アントラセンからなる群より選ばれる、請求項１～４のうちの１項による触媒組成物。
【請求項６】
芳香族炭化水素は、トルエン、キシレン、ズレン、イソズレン、ペンタメチルベンゼン、a-メチルナフタリン、2,6-ジメチルアントラセンからなる群より選ばれる、請求項５による触媒組成物。
【請求項７】
アルミニウムの有機誘導体は、ジクロロエチルアルミニウム、ジクロロイソブチルアルミニウム、クロロジエチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、セスキ塩化ジ-イソブチルアルミニウムからなる群より選ばれる、請求項１～６のうちの１項による触媒組成物。
【請求項８】
Ａ：Ｂモル比は１：0.5 ～１：３であり、Ｂ：Ｃモル比は１：１～１：100 である、請求項１～７のうちの１項による触媒組成物。
【請求項９】
Ａ：Ｂモル比は１：１～１：２であり、Ｂ：Ｃモル比は１：１～１：10である、請求項１～８のうちの１項による触媒組成物。
【請求項１０】
Ｂ：Ｄモル比は１：0.01～１：10である、請求項１～９のうちの１項による触媒組成物。
【請求項１１】
Ｂ：Ｄモル比は１：0.01～１：５である、請求項１～１０のうちの１項による触媒組成物。
【請求項１２】
ニッケル化合物は、ニッケルの塩化物、臭化物、硫酸塩、アセチルアセトン酸塩、カルボン酸塩、フェノラートからなる群より選ばれる、請求項１～１１のうちの１項による触媒組成物。
【請求項１３】
ホスフィンは、トリイソプロピルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィンおよびテトラシクロヘキシルメチレンジホスフィンからなる群より選ばれる、請求項１～１２のうちの１項による触媒組成物。
【請求項１４】
オレフィンは、少なくとも一つの第三級ホスフィンと混合されたまたは錯化された少なくとも一つのニッケル化合物と接触させられ、前記化合物は少なくとも一部、イオン特性を持つ非水性媒質中に溶解されている、少なくとも一つのオレフィンの二量化、共二量化およびオリゴマー化のための方法において、前記媒質は少なくとも一つのハロゲン化アルミニウムを、少なくとも一つのハロゲン化第四級アンモニウムおよび／または少なくとも一つのハロゲン化第四級ホスホニウムと、少なくとも一つの芳香族炭化水素と接触させた結果生じるものであり、該媒質はまた、一般式$AlR_X X_{3-X}$（式中、Ｒは、炭素原子を２～８個有する直鎖または分岐状のアルキル基であり、Ｘは塩素または臭素であり、ｘは１、２または３である）のアルミニウムの有機誘導体(D) を含んでいることを特徴とする方法。
【請求項１５】
オレフィンとの反応温度は-40 ～+70 ℃であり、圧力は0.1 ～20ＭＰａ である、請求項１４による方法。

【請求項１６】
オレフィンとの反応温度は-20 ～+50 ℃である、請求項１４または１５による方法。
【請求項１７】
芳香族炭化水素はオレフィンとの反応中に導入される、請求項１４～１６のうちの１項による方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、オレフィンの特にプロピレンの二量化、共二量化およびオリゴマー化用の触媒組成物、およびこの組成物をオレフィンの特にプロピレンの二量化、共二量化およびオリゴマー化に用いる方法に関するものであり、組成物は、ハロゲン化第四級アンモニウムおよび／またはハロゲン化第四級ホスホニウム、ハロゲン化アルミニウム、芳香族炭化水素および選択によりアルキルアルミニウム化合物の、イオン特性を有す、液体混合物中における、ホスフィンと混合されたまたは錯化されたニッケル化合物の溶解の結果生じる。
【０００２】
【従来技術および解決すべき課題】
フランス特許第 2611700号には、オレフィンの二量化触媒作用のためのニッケル有機金属錯体溶媒としてハロゲン化アルミニウムおよびハロゲン化第四級アンモニウムから形成される、イオン特性を有する液体の使用が記載されている。脂肪族炭化水素、特にオレフィンの二量化から由来する物質と混合し得ないこのような媒質を使用することによって、均質な触媒をより有効に使用することが可能である。米国特許第 5,104,840 号には、ハロゲン化第四級アンモニウムおよび／またはハロゲン化第四級ホスホニウムのジハロゲン化アルキルアルミニウムおよび場合によってはさらにトリハロゲン化アルミニウムとの接触から生じるイオン特性を持った液体組成物が記載されている。同特許は、遷移金属錯体、特にオレフィンのオリゴマー化触媒に変換される、ニッケル－炭素の結合を含まないニッケル錯体の溶媒としてこれら媒質の使用を記載している。以下で、これら媒質は、中庸温度(temperature moderee) 液体である故に、“溶融塩”と呼ばれる。
【０００３】
これらの作業を通して、最も活性でかつ最も安定なニッケル触媒は、ハロゲン化アンモニウムおよび／またはハロゲン化ホスホニウムのモル当量とトリハロゲン化アルミニウムの当量およびそれ以上、および選択によりハロゲン化アルキルアルミニウムの任意量とからなる“溶融塩”中で得られることが示された。この配合は特に興味深いことが分かった、なぜならそこに溶解しているニッケル錯体は一定の時間、高くかつ不変の触媒作用を示すからである。
【０００４】
しかし、それらのような条件では、Ind.Eng Chem. 、1970、62、No.12 、34頁および英国特許第 1,058,680 号にG.Wilke らにより記載されたような、かつニッケルによる接触二量化時にプロピレン分子の結合鎖モード上に燐原子によりもたらされた置換基の影響を説明する“ホスフィン効果”が、一定の時間中に急速に消滅することが分かった。この説明のつかない現象は、求められている選択性を得ることができないため、有害な結果をもたらす。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
今回、“溶融塩”に芳香族炭化水素を添加することにより、この欠陥を弱めかつ、活性が高く、安定であり、最も分岐した異性体におけるその選択性が大きい触媒に至ることが発見された。
【０００６】
より詳細には、本発明の対象は、少なくとも一つのハロゲン化アルミニウム(B) を、少なくとも一つのハロゲン化第四級アンモニウムおよび／または少なくとも一つのハロゲン化第四級ホスホニウム(A) と、少なくとも一つの芳香族炭化水素(C) と接触させた結果生じ

るイオン特性を持つ非水性媒質に少なくとも一部溶解している、少なくとも一つの第三級ホスフィンと混合されたまたは錯化された少なくとも一つのニッケル化合物を含む、少なくとも一つのオレフィンの二量化、共二量化またはオリゴマー化用触媒組成物である。

【０００７】

本発明のもう一つの対象は、少なくとも一つのオレフィンの二量化、共二量化またはオリゴマー化のための方法であり、この方法においてオレフィンは、少なくとも一つの第三級ホスフィンと混合されたまたは錯化された少なくとも一つのニッケル化合物と接触され、前記化合物は、イオン特性を持つ非水性媒質に少なくとも一部溶解されており、この方法は、前記媒質が少なくとも一つのハロゲン化アルミニウムを、少なくとも一つのハロゲン化第四級アンモニウムおよび／またはハロゲン化第四級ホスホニウムと、少なくとも一つの芳香族炭化水素と接触させた結果生じることを特徴とする。

【０００８】

“溶融塩”型の媒質は、従って以下のものから構成されている：

ａ）ハロゲン化物、より詳しくは塩化および／または臭化第四級アンモニウムおよび／または第四級ホスホニウム（物質Ａと注釈される）、

ｂ）ハロゲン化アルミニウム、好ましくは塩化物、臭化物（物質Ｂと注釈される）、

ｃ）単純な、縮合された、または置換された、芳香族炭化水素（物質Ｃと注釈される）、

ｄ）選択によりアルミニウムの有機誘導体（物質Ｄと注釈される）。

【０００９】

本発明の枠内において用いられるハロゲン化第四級アンモニウムおよびハロゲン化第四級ホスホニウムは、好ましくは一般式$NR^1\ R^2\ R^3\ R^4\ X$および$PR^1\ R^2\ R^3\ R^4\ X$に対応し、式中、ＸはＣｌまたはＢｒ、R^1、R^2、R^3およびR^4は同一または異なって、それぞれ水素、１～12個の炭素原子を有する脂肪族（飽和または不飽和）または芳香族アルキル基を表す。ハロゲン化第四級アンモニウムおよび／またはハロゲン化第四級ホスホニウムはまた、窒素および／または燐原子を１、２または３個有する複素環から由来してもよい。例として、塩化テトラブチルホスホニウム、塩化Ｎ- ブチルピリジニウム、臭化エチルピリジニウム、塩化3-ブチル-1- メチルイミダゾリウム、塩化ジエチルピラゾリウム、塩酸ピリジニウム、塩化トリメチルフェニルアンモニウムを挙げることができる。

【００１０】

本発明による芳香族炭化水素は、ベンゼン、$C_6\ H_X\ R_{6-X}$（式中、Ｒは、アルキル、シクロアルキル、アリール、$C_6\ H_5\ CH_2$－のようなアルキルアリール基であり、ｘは１～５の値を取る）の置換ベンゼン、ナフタリン、一般式$C_{10}H_X\ R_{8-X}$（式中、Ｒは上記のように定義され、かつｘは０～７である）の置換ナフタリン、アントラセン、一般式$C_{14}H_X\ R_{8-X}$（式中、Ｒは先に定義されたようなものであり、ｘは０～７を取る）のアントラセン誘導体である。

【００１１】

それらは、単独でまた混合して用いられてもよい。例として、ベンゼン、トルエン、キシレン、ズレンおよびイソズレン、ペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、ａ- メチルナフタリン、2,6-ジメチルアントラセンを挙げることができる。

【００１２】

本発明によるアルミニウムの有機誘導体は一般式$AIR_X\ X_{3-X}$を有し、式中Ｒは炭素原子を２～８個有する、直鎖または分岐状のアルキル基であり、Ｘは塩化物または臭化物およびｘは１、２または３の値を有する。例として、ジクロロエチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、セスキ塩化イソブチルアルミニウム、ジクロロブチルアルミニウムおよびクロロジエチルアルミニウムを挙げることができる。

【００１３】

上記で定義されたような“溶融塩”の成分は、Ａ：Ｂが１：0.5 ～１：３、好ましくは１：１～１：２、Ｂ：Ｃが１：１～１：100 、好ましくは１：１～１：10およびＢ：Ｄが１：０～１：10、好ましくは１:0.01 ～１：５のモル比で使用される。しかしながら、成分

およびそれらの割合は、二量化の触媒反応が触媒組成物の融解温度よりも低いまたは高い温度で行われてもよいにもかかわらず、混合物が、ニッケル化合物およびホスフィンの導入が行われる温度で液体であるような、成分およびそれらの割合である必要がある。もし芳香族炭化水素が、極性相と二量体およびオリゴマーが構成する炭化水素相との間で分けられるならば、連続してこの炭化水素を、極性相でのその濃度が上記でしめされた範囲内にあるように、添加する必要がある。

【００１４】

本発明による組成物に入る化合物は、任意の順序で混合されてもよい。混合は単純接触で行われてもよく、その後に均質な液体の形成まで撹拌が行われる。この混合は、二量化反応器の外で、または好ましくはこの反応器の中で行われてもよい。

【００１５】

本発明によるニッケル化合物は、第三級ホスフィンと混合された塩化物、臭化物、硫酸塩、カルボン酸塩、例えば、2-エチルヘキサン酸塩、フェノール塩、アセチルアセトン酸塩、またはそれらの第三級ホスフィンとの錯体である。また、ホスフィンを含むまたは含まないニッケルの有機金属錯体を用いてもよい。

【００１６】

本発明によるホスフィンは、一般式$PR^1R^2R^3$、$R^1R^2P-R'-PR^1R^2$に対応し、式中、R^1、R^2およびR^3は、同一または異なって、炭素原子を１～10個有するアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアラルキル基であり、Ｒ′は炭素原子が１～６個の二価脂肪族残基である。

【００１７】

例として以下の物質を挙げることができる：
トリイソプロピルホスフィン、
トリシクロヘキシルホスフィン、
トリベンジルホスフィン、
ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、
テトラシクロヘキシルメチレン- ジホスフィン
ジイソプロピルターシャリーブチルホスフィン。

【００１８】

本発明により用いられるニッケルの化合物の例として、トリイソプロピルホスフィンの当量と混合された錯体$NiCl_2$，２Ｐ（イソプロピル）$_3$、$NiCl_2$，２Ｐ（シクロヘキシル）$_3$、$NiCl_2$，２ピリジン；トリイソプロピルホスフィンの当量と混合された塩化ニッケル、トリシクロヘキシルホスフィンの当量と混合された酢酸ニッケル、塩化p-アリルニッケルトリイソプロピルホスフィンを挙げることができる。

【００１９】

本発明による触媒組成物により二量化またはオリゴマー化されることが可能なオレフィンは、接触クラッキングまたは蒸気クラッキングのような石油精製方法から由来する“留分”中に見いだされるような、単独のまたは混合状態の、純粋なまたはアルカンにより希釈された、エチレン、プロピレン、n-ブテンおよびn-ヘプテンである。

【００２０】

オレフィンの二量化接触反応は、一つまたは複数の反応段階の閉システム、半閉システムまたは連続して行われてもよい。強く撹拌することにより一つまたは複数の反応体と触媒組成物との間の良好な接触が確実に行われる。反応温度は、-40 ～+70 ℃、好ましくは-20 ～+50 ℃であってよい。触媒組成物の融解温度より上または下の温度で操作を行ってもよいが、分散された固体は反応の良好な展開に対する制限ではない。反応により生じる熱は、専門技術者に既知のあらゆる手段により除去されてもよい。圧力は0.1 ～20ＭＰａ、好ましくは大気圧～　５ＭＰａであってよい。反応生成物および反応しなかった一つのまたは複数の反応体は、単純なデカンテーションにより触媒系から分離され、次いで分留される。

【００２１】

【実施例】
次の各実施例は本発明を例証するが、その範囲を制限するものではない：
［実施例１］
＜イオン溶媒の調製＞
周囲温度で塩化ブチルメチルイミダゾリウム17.5 g(0.1モル）、昇華塩化アルミニウム16.3 g(0.122モル）、ジクロロエチルアルミニウム0.26 g(0.002モル）およびイソズレン4.02 g(0.03 モル）を混合した。このようにして澄んだ黄色の液体を得た。
＜プロピレンの二量化＞
温度測定機、良好な撹拌を確実なものにするための棒磁石および冷却液を循環させる二重外囲器を装備した100 mlのガラス製反応器が、空気と湿気がパージされて、純度99％のプロピレンの大気圧に維持された。そこに錯体$NiCl_2$，２P（iPr）$_3$を45 mg （0.1 ミリモル）導入し、ついで温度を-15 ℃に下げ、注入器によって上記で調製された液体組成物3.5 mlおよびヘプタン７ ml を注入した。撹拌を開始し、直ちにプロピレンの吸収が認められた。反応器が液体で４分の３まで一杯になったとき、撹拌を停止して、“溶融塩”をデカンテーションさせておき炭化水素相の大部分を抜き出した。この操作を７回繰り返した。この時点でプロピレンが全部で430 g 導入されている。様々なフラクションを分析すると、各フラクションは二量体85％、三量体12％および四量体３％で構成されていることが分かった。すべてのフラクションにおいてほぼ同一であった二量体の組成物は、2,3-ジメチルブテンを81％、n-ヘキセンを２％および2-メチルペンテンを17％含んでいた。このジメチルブテンの含有量は、G.Wilke により記述された含有量よりも大変高い。
【００２２】
［実施例１′（比較用）］
＜イオン溶媒の調製＞
芳香族炭化水素が添加されなかったことを除けば、先の実施例の条件と同一の条件でイオン溶媒を調製した。この場合液体はほとんど無色であった。
＜プロピレンの二量化＞
先の実施例でのように操作を行った。炭化水素を含む第一フラクションは二量体83％、三量体14％および四量体３％で構成されていることが分かった。二量体は2,3-ジメチルブテンを83％、n-ヘキセンを２％および2-メチルペンテンを15％含んでいた。第七フラクションの二量体（常に生成物の85％を占めていた）は、n-ヘキセン16％および2-メチルペンテン63％に比べて、2,3-ジメチルブテンをもはや11％しか含んでいなかった。最終フラクションの組成物はジメチルブテンが特別低い。
【００２３】
［実施例２］
＜プロピレンの二量化＞
錯体$NiCl_2$，２P（iPr）$_3$ 45 mg の代わりに、錯体$NiCl_2$，２P（シクロヘキシル）$_3$を69 mg(0.1 ミリモル）を導入したことを除いて、実施例１のように操作を行った。３回の抜き取りを行ったが、これは導入されたプロピレン210 g に相当する。三つのフラクションは、二量体78％、三量体18％および四量体４％の割合で構成されていた。各二量体は、2,3-ジメチルブテンを84％、n-ヘキセンを１％および2-メチルペンテンを15％含んでいた。各二量体は特にジメチルブテンに富んでいた。
【００２４】
［実施例３］
＜イオン溶媒の調製＞
イソズレンがａ- メチルナフタリン4.26 gに代えられたことを除いて、実施例１のように操作を行った。
＜プロピレンの二量化＞
この効果のために調製された“溶融塩”を使用し、錯体$NiCl_2$，２PiPr$_3$を50 mg(0.12ミリモル）導入したことを除いて、実施例１のように操作した。３回の抜き取りを行った。第一フラクションは、2,3-ジメチルブテンを84％含む二量体が78％の割合で構成

されていた。最終フラクションは、2,3-ジメチルブテンを65％含む二量体88％で構成されていた。

【００２５】

［実施例４］

＜イオン溶媒の調製＞

イソズレンが、ペンタメチルベンゼン4.4ｇにより代えられたことを除いて、実施例１のように操作が行われた。

＜プロピレンの二量化＞

この効果のために調製された“溶融塩”を使用し、錯体$NiCl_2$，$2PiPr_3$を50ｍg(012 ミリモル）導入したことを除いて、実施例１のように操作した。導入されたプロピレン370ｇに相当する６回の抜き取りを行った。第一フラクションは2,3-ジメチルブテンを83％含む二量体79％により構成されていた。最終フラクションは2,3-ジメチルブテンを75％含む二量体84％により構成されていた。

【００２６】

［実施例５］

本実施例は、ここではトルエンである芳香族炭化水素が極性相およびオリゴマーよりなる相の間で分けられる場合を例証している。各抜き取りの後、芳香族炭化水素（トルエン）が導入された。

＜イオン溶媒の調製＞

イソズレンがトルエン2.46 gに代えられたことを除いて、実施例１のように操作を行った。

＜プロピレンの二量化＞

この効果のために調製された“溶融塩”を使用し、錯体$NiCl_2$，$2PiPr_3$を50ｍg(0.12ミリモル）導入したことを除いて、実施例１のように操作した。導入されたプロピレン370ｇに相当する６回の抜き取りを行った。各抜き取りの後、トルエン0.2 mLを添加した。第一フラクションは、2,3-ジメチルブテンを83％含む二量体78％により構成されていた。最終フラクションは、2,3-ジメチルブテンを83％含む二量体78％により構成されていた。各抜き取り後にトルエンを添加しなかった同一の試験では、最終フラクションはもはやジメチルブテンを10％しか含んでいなかった。

もちろん、連続的に行われる方法において、トルエンは、連続してまたは定期的に、触媒組成物および反応生成物の撹拌された混合物中に添加される。

フロントページの続き

(72)発明者 サンドラ アインロフト
ブラジル国 リオ グランデ ド スール ポルト アレグレ アヴェニーダ ジョアン ペソーア １３７５ アプト ９０４
(72)発明者 エレン オリヴィエ
フランス国 リイル マルメゾン アヴニュー ドゥ ラ レピュブリク ７２

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開平０４－０４１４４０（ＪＰ，Ａ）
特公昭４８－０２２６８１（ＪＰ，Ｂ１）
特公昭５０－０１３７６３（ＪＰ，Ｂ１）
特公昭４６－０３４００７（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭６１－０９１１３８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２１７６３３（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９－１２１７９２（ＪＰ，Ａ）
特公昭５２－０２３９９７（ＪＰ，Ｂ１）
特公昭４６－００３１６１（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０１－２２１３３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２５４４０２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 21/00 - 38/74
C07C 2/32
C07C 11/02
C10G 50/00
C07B 61/00