

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年8月14日(14.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/123243 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/755 (2006.01) *C07C 11/02* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 2/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053231
- (22) 国際出願日: 2014年2月5日(05.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-021708 2013年2月6日(06.02.2013) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP];
〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山口 毅(YAMAGUCHI, Tsuyoshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
高嶋 務(TAKASHIMA, Tsutomu); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
足立 倫明(ADACHI, Michiaki); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 秋元 輝雄(AKIMOTO, Teruo); 〒1070062 東京都港区南青山一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: OLEFIN OLIGOMERIZATION METHOD AND CATALYST USED IN SAME

(54) 発明の名称: オレフィン低重合方法およびそれに用いる触媒

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing an olefin oligomer, the method using a lower olefin as a raw material and being able to produce with high activity and high selectivity a low-branching-degree olefin that has a reduced number of side chains, and provides a catalyst used in the method. An olefin-oligomerizing catalyst in which nickel oxide is impregnated and supported as an active species on a catalyst carrier that includes silica and alumina, or silica, alumina, and zirconia, is prepared so that the nickel content is 10-30% by mass with respect to the mass of the catalyst (including the mass of the carrier) in terms of nickel, the mass ratio of nickel and alumina is 1/4 to 4/1, and the specific surface area of the nickel-oxide-supported catalyst is 250-400 m²/g when a silica-alumina carrier is used, and 150-300 m²/g when a silica-alumina-zirconia carrier is used; and the catalyst is used in performing a polymerization reaction under conditions in which the reaction temperature is 50-200°C, the reaction pressure is 0.2-10 MPa, and LHSV = 0.1-5.0 hr⁻¹.

(57) 要約: 本発明は、低級オレフィンを原料として、側鎖の少ない低分岐度のオレフィンを高活性かつ高選択率で得ることができるオレフィン低重合物の製造方法およびそれに用いる触媒を提供する。シリカおよびアルミナ、またはシリカ、アルミナおよびジルコニアを含む触媒担体に、活性種として酸化ニッケルを含浸担持したオレフィン低重合用触媒であって、ニッケル換算でニッケルを触媒質量(担体質量を含む)に対して10~30質量%含有し、かつニッケルとアルミナの質量比が1/4~4/1であり、前記酸化ニッケル担持触媒の比表面積が、シリカ・アルミナ担体を用いた場合、250~400m²/g、シリカ・アルミナ・ジルコニア担体を用いた場合150~300m²/gであるオレフィン低重合用触媒を調製し、前記触媒を用いて、反応温度50~200°C、反応圧0.2~10MPa、LHSV=0.1~5.0hr⁻¹の条件下において重合反応を行う。

WO 2014/123243 A1

明 細 書

発明の名称

オレフィン低重合方法およびそれに用いる触媒

5 技術分野

本発明は低級オレフィンを含有する原料から側鎖が少ないオレフィン低重合物を製造する方法に関する。

背景技術

- 10 オレフィンの低重合用触媒としては、固体リン酸、シリカ・アルミナ、ゼオライトなどの固体酸触媒が知られ、また担体（シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナまたは活性炭）に遷移金属を担持させた触媒も知られている。

- オレフィンの低重合において、担体に遷移金属を担持させた触媒を用いる例としては、例えばアルミナに硫酸－ニッケルを担持させた触媒（特許文献1）、硫酸根を含有する酸化チタンに酸化ニッケルを担持させた触媒（特許文献2）、シリカ・アルミナに酸化ニッケル－酸化コバルトを担持させた触媒（特許文献3）、600℃で熱処理したシリカ・アルミナ担体に酸化ニッケルをNi換算で3～15重量%担持させた触媒（特許文献4）、非晶質酸化ニッケルを所定の比表面積のシリカ、Alを含む3価金属酸化物の何れかに担持し、担体単位表面積あたり所定量の酸化ニッケル、酸化
- 15
- 20 ニッケルに対する3価金属酸化物の所定の重量比を有する触媒（特許文献5）などが提案されている。

- 上記のような従来公知のオレフィン低重合触媒は、ブテンを重合させてオクテンを製造しようとする場合には、二量体（オクテン）を高い選択率で得ることは難しく、また活性（ブテン転化率）も十分であるとは言えない。さらに、ポリ塩化ビニルなどのポリマーに配合されるフタル酸系可塑剤原料等に使用する場合は、側鎖の少ない低
- 25
- 分岐度のオレフィン低重合物が望まれるが、上記の従来法では必ずしも十分満足のいく低分岐度の低重合物を得ることはできなかった。

先行技術文献

- 30 特許文献

特許文献1 特開平10-101586号公報

特許文献2 特開平7-97343号公報

特許文献3 特開平7-309786号公報

特許文献4 特開平6-287227号公報

5 特許文献5 米国特許5169824号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

本発明は石油精製等で発生する低級オレフィンを原料として、可塑剤原料として有用な側鎖の少ない低分岐度のオレフィンを高活性（高転化率）かつ高選択率で得ることができるオレフィン低重合物の製造方法、およびそれに用いる触媒を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

15 上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、アルミナを含む無機酸化物担体に、特定量の酸化ニッケルを含浸担持する際に、アルミナとニッケルの質量比を特定の範囲とすることにより、低級オレフィンの低重合反応を、高活性かつ高選択率で行うことができ、同時に製造されるオレフィンの低重合物の分岐を概ね分岐度1.5以下に低く抑えることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第一は、シリカおよびアルミナ、またはシリカ、アルミナおよびジルコニアを含む触媒担体に、酸化ニッケルを含浸担持したオレフィン低重合用触媒であって、ニッケル換算で触媒質量（担体質量を含む）に対して10～30質量%含有し、かつニッケルとアルミナの質量比が1/4～4/1であり、前記酸化ニッケルを担持した触媒の比表面積が、シリカ・アルミナ担体を用いた場合、250～400m²/g、シリカ・アルミナ・ジルコニア担体を用いた場合150～300m²/gであることを特徴とするオレフィン低重合用触媒である。

また本発明の第二は、オレフィンを含有する原料を、本発明の第一の触媒を用いて、反応温度50～200℃、反応圧0.2～10MPa、LHSV（液空間速度）0.1～5.0hr⁻¹の条件下において重合反応を行うことにより、反応物の側鎖が分岐度として1.5以下のオレフィン低重合物を得ることを特徴とする、オレフィンの

低重合方法である。

また本発明の第三は、オレフィンが炭素数 3 ～ 6 の軽質オレフィンであることを特徴とする本発明の第二のオレフィンの低重合方法である。

また本発明の第四は、オレフィンが n-ブテンであることを特徴とする前記本発明
5 の第三のオレフィンの低重合方法である。

さらに本発明の第五は、本発明第四のオレフィンの低重合方法において、反応生成物が分岐度 1.5 以下のオクテンであるオクテンの製造方法である。

発明の効果

10 本発明の触媒を用いることにより低級オレフィンから、低分岐度のオレフィン低重合反応物を、高活性かつ高選択率で製造することができる。低分岐度のオレフィン低重合物は主に可塑剤原料として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

15 図 1 は実施例 1, 4 および比較例 5 の触媒の X 線回折図を示す。

発明を実施するための形態

以下に本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の触媒は、シリカおよびアルミナ、またはシリカ、アルミナおよびジルコニアを含む触媒担体に、活性金属としてニッケルを含浸担持して製造する。
20

前記の触媒担体はシリカおよびアルミナを含み、好ましくはシリカ・アルミナが用いられ、より好ましくは非晶質であるシリカ・アルミナが用いられる。シリカ・アルミナのシリカとアルミナの質量比は、好ましくは 1/5 ～ 5/1 であり、より好ましくは 1/1 ～ 4/1 である。質量比が 1/5 より小さいと酸量が多すぎるため、二量体の選択性が低下する傾向がある。5/1 より大きいと酸量が少なすぎるため、活性が低下する傾向がある。シリカ・アルミナ担体を用いた酸化ニッケル担持触媒の比表面積は 250 ～ 400 m²/g であることが好ましい。比表面積が 250 m²/g 未満であるとニッケルが凝集しやすく、選択性が低化する傾向がある。もしくは、400 m²/g より大きいとニッケルがより分散され、活性が低下するといった弊害が発生する
30 可能性がある。

本発明の触媒担体および触媒の元素分析はX線光電子分光により測定する。X線源にはA1K α 線を用い、分析径は250 μ m ϕ とする。

本発明の触媒担体および触媒の比表面積は窒素ガスの低温低湿物理吸着によるBET法により測定する。

- 5 また、触媒担体はさらにジルコニアを含んでいてもよい。シリカ、アルミナおよびジルコニアを含む触媒担体（以下シリカ・アルミナ・ジルコニアと記載する。）は、例えば、特開平08-259961に記載された方法によりシリカ-ジルコニア-アルミナ ヒドロゲルのスラリーから製造することができる。シリカ・アルミナ・ジルコニアのシリカとアルミナの質量比は、好ましくは1/5～5/1であり、より好ましくは1/1～3/1である。質量比が1/5より小さいと酸量が多すぎるため、二量体の選択性が低下する傾向があり、5/1より大きいと酸量が少なすぎるため、活性が低下する傾向がある。ジルコニアの含有量はシリカ・アルミナ・ジルコニアに対して20質量%以下であることが好ましい。ジルコニアの含有量が20質量%を超えると酸量が低下し、活性が低くなる傾向がある。シリカ・アルミナ・ジルコニア担体
10 を用いた酸化ニッケル担持触媒の表面積は150～300m²/gであることが好ましい。表面積が150m²/g未満であるとニッケルが凝集しやすく、選択性が悪化する傾向がある。もしくは、300m²/gより大きいとニッケルがより分散され、活性が低下するといった弊害が発生する可能性がある。

- 20 本発明の触媒は、前記担体にニッケル塩溶液を含浸した後、焼成等により、酸化ニッケルとしてニッケルを担持する。

酸化ニッケルの担持量は触媒質量に対してニッケル換算で10～30質量%であり、好ましくは16%～24%である。ニッケルの担持量が10質量%に満たないと活性点が少なすぎて低活性となり、30質量%を超えると原料の重合が進行し、トリマー以上の生成量が増加するため、ダイマーの選択性が低下する。

- 25 また、触媒のニッケルとアルミナの質量比が1/4以上であり、好ましくは1/2以上である。また触媒のニッケルとアルミナの質量比は4/1以下である。ニッケルとアルミナの質量比が1/4未満の場合活性種の状態が好ましい活性化の範囲から外れ、活性が低くなる傾向がある。前記比率が4/1を超えると二量体の選択率が低下する傾向がある。

- 30 詳細な反応機構は不明であるが、アルミナが原料を吸着し、ニッケルが二量化の活

性点になるといった役割分担によりオレフィン低重合反応が進行するが、アルミナとニッケルは相互作用があるため、前記の適切な組成比の範囲が存在するものと考えられる。

- 本発明の酸化ニッケルは結晶性酸化ニッケルを含むことが好ましい。前記結晶性酸化ニッケルの結晶系は立方晶系であり、X線回折法により確認することができる。

100℃における実施例、比較例の触媒のX線回折図を図1に示した。

本発明の触媒は、上記の触媒担体にニッケル塩溶液の含浸を行うが、ニッケル源としては硝酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、ニッケルアンモニウム錯塩などのニッケル塩溶液を用いることができる。

- 含浸方法としては、担体の吸水能力に相当する量の硝酸ニッケル水溶液 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$: 5~50質量%) を調製し、少しずつ担体上に滴下して、担体表面が均一に濡れた状態になるように含浸担持させる。このようにしてニッケルを含浸した触媒は、90~110℃で、空気または窒素気流中、あるいは高または低真空中 (50~600 torr 程度の減圧下) で乾燥する。

- 次に、乾燥した触媒に対し、更に空気気流中400~650℃で焼成処理を施すことが好ましい。

このようにして調製した酸化ニッケル担持触媒は、本低重合反応に使用する前に窒素気流中250~650℃で1~5h乾燥処理したものをを用いることが触媒としての機能を発揮する上において好ましい。

- 本発明に用いる原料オレフィンとしては、炭素数4のオレフィンを主として用いるが、炭素数4のオレフィン以外に他のオレフィンを含有していても本発明を実施することができ、このような混合物の使用も本発明の態様に含まれる。この炭素数4のオレフィンは、直鎖構造含有量が90%以上、より好ましくは95%以上のオレフィンをを用いる。原料中のオレフィン濃度、並びにオレフィン構造の異性体については特に制限はない。このオレフィン原料としては、FCC (流動接触分解) 装置より生成するブテン留分もしくはエチレンクラッカー装置により発生するブテン留分よりブタジエンを除去して得た残分のブテン留分などを用いることができるが、ブテン留分はイソブテンを除去しn-ブテンリッチにすることが肝要である。

- この酸化ニッケル担持触媒を用いて低重合反応を行う場合の反応条件としては、反応温度が50~200℃、好ましくは50~150℃、反応圧力が0.2~10MP

- a、LHSV（液空間速度）が0.1～5.0 hrの範囲が好適で、この範囲内で反応条件を適宜選択することにより、低重合物の収率、二量体～四量体生成量の比率、さらに分岐度を最適値に調節することができ、本発明の目的である低分岐度のオレフィン低重合物を得ることができる。したがって、反応条件が上記の範囲を外れる場合は、
- 5 オレフィン低重合物を高選択率で製造する効果を得ることが困難となる。

本発明によるオレフィン低重合物は二～四量体の生成物が得られるが特に二量体が選択的に生成し、生成したオレフィン低重合物の側鎖が少ないことが特徴であり、また、生成したオレフィン低重合物が二量体であるC8オレフィン（すなわちオクテン）については、側鎖構造の度合いを示す分岐度を1.5以下とすることが好ましく、さらに好ましくは1.3以下である。可塑剤原料として使用される場合には、低重合オレフィン

10 オレフィンはオキシ化反応およびその後の水素添加によりアルコールに転換されるが、その場合分岐度が1.5を超えるオレフィンは、1.5以下のものと比べてオキシ化反応速度が遅く、また可塑剤としての耐揮発性、耐候性が低下するなどの欠点がある。

ここで述べる分岐度は、脂肪族オレフィン構造の主鎖炭化水素から分岐した鎖状炭化水素（メチル基、エチル基等）の数を示し、例えばブテンの二量体であるC8のオレフィン

15 オレフィンで言えば、n-オクテンは分岐度0、メチルヘプテンは分岐度1、ジメチルヘキセンは分岐度2、トリメチルペンテンは分岐度3となる。前記分岐度1.5以下は、これら混合オレフィンの平均分岐度を表す。

20 実施例

実施例 1

（触媒の調製）

アルミナ含有量28質量%、シリカ含有量72質量%、比表面積437 m²/gであるシリカ・アルミナ担体に30質量%硝酸ニッケル水溶液により含浸法でニッケル量

25 に換算して担体を含めた触媒全量に対して20質量%になるよう担持させ、乾燥後650℃にて空気焼成を行い、酸化ニッケル担持触媒を調製した。

触媒全量中のニッケル量、担持触媒の比表面積および、ニッケルとアルミナの質量比を表2に示した。

（反応）

30 固定床流通型反応装置を用い、調製した触媒の83 mLを反応器に充填し、表1に

示す組成のブテン留分を表 2 に示す反応条件下において 8 3 m L / h r の流量で重合反応を行った。その結果のブテン転化率と主生成物であるオクテン留分の選択率および平均分岐度を表 2 に示した。

実施例 2

- 5 実施例 1 と同様の方法で、ニッケル量が触媒全量に対して 1 0 質量%となるよう調製した酸化ニッケル担持触媒を用い、触媒の物性と、実施例 1 と同様に表 1 に示した原料ブテン留分を表 2 の反応条件下で重合反応を行った結果を同じく表 2 に示した。

実施例 3

- 10 実施例 1 と同様の方法で、ニッケル量が触媒全量に対して 3 0 質量%となるよう調製した酸化ニッケル担持触媒を用い、触媒の物性と、実施例 1 と同様に表 1 に示した原料ブテン留分を表 2 の反応条件下で重合反応を行った結果を同じく表 2 に示した。

実施例 4

- 15 アルミナ含有量 3 0 質量%、ジルコニア含有量 1 4 質量%、シリカ含有量 5 6 質量%、比表面積 3 2 3 m² / g であるシリカ・アルミナ・ジルコニア担体を用いる以外は実施例 1 と同条件で酸化ニッケル担持触媒を調製し、重合反応を行った。

触媒全量中のニッケル量、担持触媒の比表面積および、ニッケルとアルミナの質量比と、このときの反応条件および結果を表 3 に示した。

実施例 5

- 20 実施例 4 と同様の方法で、ニッケル量が触媒全量に対して 1 0 質量%となるよう調製した酸化ニッケル担持触媒を用い、触媒の物性と、実施例 1 と同様に表 1 に示した原料ブテン留分を表 3 の反応条件下で重合反応を行った結果を表 3 に示した。

実施例 6

- 25 実施例 4 と同様の方法で、ニッケル量が触媒全量に対して 3 0 質量%となるよう調製した酸化ニッケル担持触媒を用い、触媒の物性と、実施例 1 と同様に表 1 に示した原料ブテン留分を表 3 の反応条件下で重合反応を行った結果を同じく表 3 に示した。

比較例 1

実施例 1 と同様の方法で、ニッケル量が触媒全量に対して 5 質量%となるよう調製した酸化ニッケル担持触媒を用い、触媒の物性と、実施例 1 と同様に表 1 に示した原料ブテン留分を表 4 の反応条件下で重合反応を行った結果を同じく表 4 に示した。

- 30 比較例 2

実施例 1 と同様の方法で、ニッケル量が触媒全量に対して 50 質量%となるよう調製した酸化ニッケル担持触媒を用い、触媒の物性と、実施例 1 と同様に表 1 に示した原料ブテン留分を表 4 の反応条件下で重合反応を行った結果を同じく表 4 に示した。

比較例 3

- 5 実施例 4 と同様の方法で、ニッケル量が触媒全量に対して 5 質量%となるよう調製した酸化ニッケル担持触媒を用い、触媒の物性と、実施例 1 と同様に表 1 に示した原料ブテン留分を表 4 の反応条件下で重合反応を行った結果を同じく表 4 に示した。

比較例 4

- 10 実施例 4 と同様の方法で、ニッケル量が触媒全量に対して 50 質量%となるよう調製した酸化ニッケル担持触媒を用い、触媒の物性と、実施例 1 と同様に表 1 に示した原料ブテン留分を表 4 の反応条件下で重合反応を行った結果を同じく表 4 に示した。

比較例 5

(触媒の調製)

- 15 アルミナ含有量 28 重量%、シリカ含有量 72 質量%、比表面積 $572 \text{ m}^2/\text{g}$ であるシリカ・アルミナ粉末にソーダ灰と 30 質量%硝酸ニッケル水溶液をニッケル量が触媒全量に対して 20 質量%になるよう添加し、沈殿を形成させた。濾過、洗浄、乾燥、成型の後、 650°C にて空気焼成を行い、酸化ニッケル担持触媒を調製した。

触媒全量中のニッケル量、担持触媒の比表面積および、ニッケルとアルミナの質量比を表 4 に示した。

- 20 図 1 に実施例 1, 4 および比較例 5 の触媒の X 線回折図を示す。実施例 1 および 4 の触媒のチャートでは、比較例 5 のそれに比べて $2\theta = \text{約 } 35^\circ$ 、 $\text{約 } 45^\circ$ 、 $\text{約 } 65^\circ$ 、 $\text{約 } 80^\circ$ 付近に結晶性酸化ニッケルのピークがはっきりと観察された。

(反応)

- 25 実施例 1 と同様に表 1 に示した原料ブテン留分を表 4 の反応条件下で重合反応を行った結果を表 4 に示した。

ブテン留分の組成：

[表 1]

原料	組成 (重量%)
イソブタン+ ノルマルブタン	60
イソブテン	0
ノルマルブテン	40

[表 2]

	実施例 1			実施例 2	実施例 3
触媒	酸化ニッケル/シリカ・アルミナ				
ニッケル量 (質量%)	20	20	20	10	30
ニッケル/アルミナ (質量比)	0.96	0.96	0.96	0.41	1.73
比表面積 (m^2/g)	327	327	327	395	276
反応条件					
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	50	100	130	100	100
圧力 (MPa)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
LHSV (hr^{-1})	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
反応時間 (hr)	24	24	24	24	24
ブテン転化率 (mol%)	65.0	86.8	88.7	78.1	87.5
オクテン選択率 (mol%)	89.2	79.5	78.1	79.8	80.0
オクテン平均分岐度	1.19	1.23	1.25	1.24	1.25

5

[表 3]

	実施例 4			実施例 5	実施例 6
触媒	酸化ニッケル/シリカ・アルミナ・ジルコニア				
ニッケル量 (重量%)	20	20	20	10	30
ニッケル/アルミナ (質量比)	0.89	0.89	0.89	0.38	1.62
比表面積 (m^2/g)	230	230	230	272	182
反応条件					
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	50	100	130	100	100
圧力 (MPa)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
LHSV (hr^{-1})	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
反応時間 (hr)	24	24	24	24	24
ブテン転化率 (mol%)	54.3	80.7	82.4	86.7	81.8
オクテン選択率 (mol%)	90.9	83.8	82.6	75.3	82.9
オクテン平均分岐度	1.17	1.25	1.26	1.24	1.25

[表 4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
触媒	酸化ニッケル/ シリカ・アルミナ		酸化ニッケル/ シリカ・アルミナ・ジルコニア		酸化ニッケル/ シリカ・アルミナ
ニッケル量 (質量%)	5	50	5	50	20
ニッケル/アルミナ (質量比)	0.19	4.90	0.18	4.57	0.96
比表面積 (m^2/g)	414	166	298	89	431
反応条件					
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	100	100	100	100	100
圧力 (MPa)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
LHSV (hr^{-1})	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
反応時間 (hr)	24	24	24	24	24
ブテン転化率 (mol%)	55.6	89.1	49.8	84.7	62.9
オクテン選択率 (mol%)	76.8	64.9	78.2	69.6	69.0
オクテン平均分岐度	1.20	1.30	1.18	1.29	1.17

低重合反応の効果は、表 2～4 に従えば概ね以下のことが云える。当該効果は、ブ

5 テン転化率及びオクテン選択率が何れも高い方が優れているが、反応温度によっても変わる。実施例をみると、ブテン転化率が 50°C では概ね 55 mol% 以上、 100°C 以上では 80 mol% 以上、オクテン選択率は、反応温度に拘わらず並べて 75 mol% 以上が得られる。両方のパラメータが条件を満たす場合は、特許請求の範囲に含まれる条件と概ね見なされる。比較例は、1, 2, 4, 5 が酸化ニッケル担持触媒の

10 比表面積の範囲を外れ、1～4 はニッケル量の範囲を外れる。その結果、何れの比較例もブテン転化率およびオクテン選択率の両方のパラメータの上記範囲を何れも満たす結果になっていない。

産業上の利用可能性

- 15 本発明はプロピレン、ブテンのような低級オレフィンを低重合して、フタル酸系可塑剤などの石油化学原料として好適な分岐度の低いオレフィンの低重合物を選択的に高収率で得ることができる。

請 求 の 範 囲

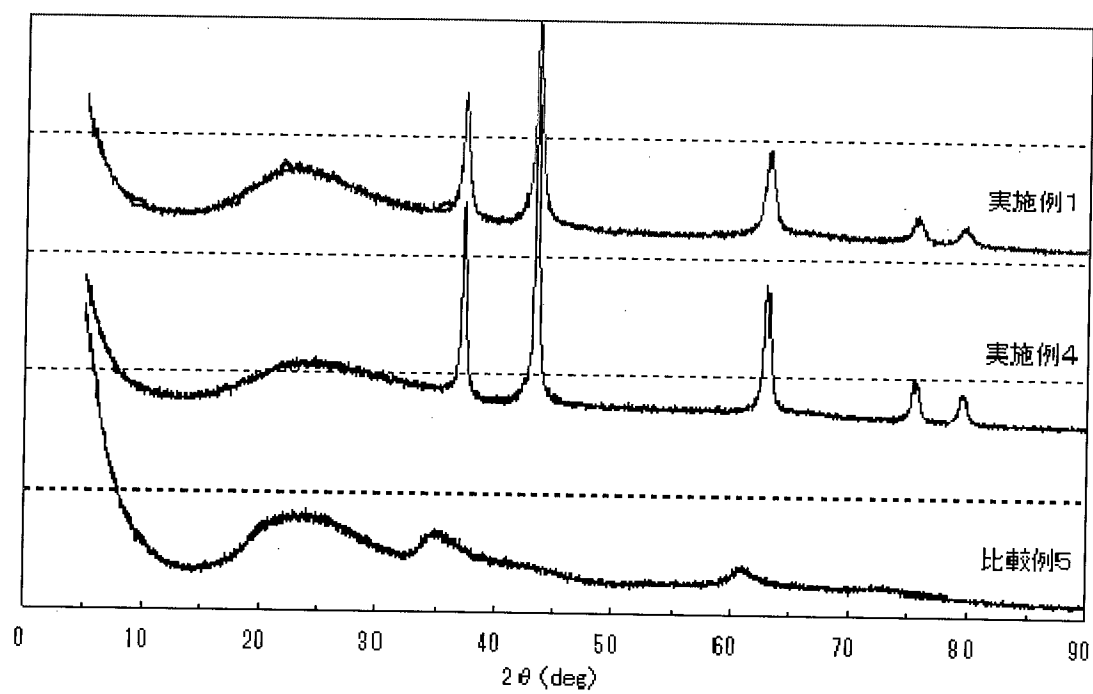
1. シリカ・アルミナ、またはシリカ・アルミナ・ジルコニアを含む触媒担体に、酸化ニッケルを含浸担持したオレフィン低重合用触媒であって、ニッケルに換算して触媒質量（担体質量を含む）に対して10～30質量%含有し、かつニッケルとアルミナの質量比が1/4～4/1であり、前記酸化ニッケルを担持した触媒の比表面積が、シリカ・アルミナ担体を用いた場合、250～400 m²/g、シリカ・アルミナ・ジルコニア担体を用いた場合150～300 m²/gであるオレフィン低重合用触媒。
2. オレフィンを含有する原料を、請求項1に記載の触媒を用いて、反応温度50～200℃、反応圧0.2～10 MPa、LHSV（液空間速度）=0.1～5.0 h r⁻¹の条件下において重合反応を行うことにより、反応物の側鎖が分岐度として1.5以下のオレフィン低重合物を得ることを特徴とする、オレフィンの低重合方法。
3. オレフィンが炭素数3～6の軽質オレフィンであることを特徴とする請求項2に記載のオレフィンの低重合方法。
4. オレフィンがn-ブテンであることを特徴とする請求項3に記載のオレフィンの低重合方法。
5. 請求項4のオレフィンの低重合方法において、反応生成物が分岐度1.5以下のオクテンであるオクテンの製造方法。

20

25

30

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/755(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C07C2/10(2006.01)i, C07C11/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/00-38/74, C07C1/00-409/44, C07B61/00, C10G1/00-99/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 06-287227 A (Koa Oil Co., Ltd.), 11 October 1994 (11.10.1994), claim 1; paragraphs [0001], [0008] to [0020]; example 1; tables 1, 2 (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 May, 2014 (02.05.14)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2014 (20.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053231

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-504948 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 29 July 1993 (29.07.1993), claims 1, 6 to 8, 10; page 1, lower right column, line 3; page 2, upper left column, the last line to upper right column, line 11; page 2, lower left column, line 28 to lower right column, line 8; page 3, upper left column, lines 15 to 18; example 25 (page 4, upper right column, tables); example 45 (page 4, lower right column, table 3); examples 59, 61 (page 5, lower left column, table 5) & WO 1991/009826 A1	1-5
A	JP 50-004357 B1 (Esso Research and Engineering Co.), 18 February 1975 (18.02.1975), entire text & US 3642661 A & GB 1283422 A & DE 2051402 A1 & FR 2066262 A1	1-5
A	JP 08-323207 A (Koa Oil Co., Ltd.), 10 December 1996 (10.12.1996), entire text & US 5883036 A & EP 0734766 A1 & CN 1141215 A	1-5
A	JP 2012-522109 A (UOP L.L.C.), 20 September 2012 (20.09.2012), entire text & US 2010/0249480 A1 & US 2010/0249474 A1 & US 2010/0247391 A1 & WO 2010/117539 A2 & CN 102448913 A	1-5
A	JP 2012-509296 A (BASF SE), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text & US 2011/0301398 A1 & WO 2010/057905 A1 & CN 102215955 A	1-5
A	JP 2009-173935 A (IFP), 06 August 2009 (06.08.2009), entire text & US 2009/0192342 A1 & EP 2083002 A1 & FR 2926812 A1 & CN 101550049 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/755(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C07C2/10(2006.01)i, C07C11/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J21/00-38/74, C07C1/00-409/44, C07B61/00, C10G 1/00-99/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 06-287227 A（興亜石油株式会社）1994. 10. 11, 請求項 1, 段落【0001】，【0008】 - 【0020】，実施例 1, 表 1, 2 （ファミリーなし）	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

田澤 俊樹

4 G

3 8 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 05-504948 A (エクソン ケミカル パテント インコーポレイ テッド) 1993. 07. 29, 請求項 1, 6-8, 10, 第 1 頁右下欄第 3 行, 第 2 頁左上欄最終行-右上欄第 11 行, 第 2 頁左下欄第 28 行-右下欄第 8 行, 第 3 頁左上欄第 15-18 行, 実施例 25(第 4 頁右上欄の表), 実施例 45(第 4 頁右下欄の表 3), 実施例 59, 61(第 5 頁左下欄の表 5) & WO 1991/009826 A1	1-5
A	JP 50-004357 B1 (エツソ・リサーチ・エンド・エンジニアリング・ カンパニー) 1975. 02. 18, 全文 & US 3642661 A & GB 1283422 A & DE 2051402 A1 & FR 2066262 A1	1-5
A	JP 08-323207 A (興亜石油株式会社) 1996. 12. 10, 全文 & US 5883036 A & EP 0734766 A1 & CN 1141215 A	1-5
A	JP 2012-522109 A (ユーオーピー エルエルシー) 2012. 09. 20, 全文 & US 2010/0249480 A1 & US 2010/0249474 A1 & US 2010/0247391 A1 & WO 2010/117539 A2 & CN 102448913 A	1-5
A	JP 2012-509296 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2012. 04. 19, 全文 & US 2011/0301398 A1 & WO 2010/057905 A1 & CN 102215955 A	1-5
A	JP 2009-173935 A (イエフペ) 2009. 08. 06, 全文 & US 2009/0192342 A1 & EP 2083002 A1 & FR 2926812 A1 & CN 101550049 A	1-5