

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3843214号
(P3843214)

(45) 発行日 平成18年11月8日(2006.11.8)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int.C1.

F 1

C07C	2/86	(2006.01)	C07C	2/86
C07C	6/10	(2006.01)	C07C	6/10
C07C	9/16	(2006.01)	C07C	9/16
C07C	9/21	(2006.01)	C07C	9/21

請求項の数 31 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-580963 (P2000-580963)
 (86) (22) 出願日 平成11年10月29日 (1999.10.29)
 (65) 公表番号 特表2002-529433 (P2002-529433A)
 (43) 公表日 平成14年9月10日 (2002.9.10)
 (86) 國際出願番号 PCT/GB1999/003598
 (87) 國際公開番号 WO2000/027781
 (87) 國際公開日 平成12年5月18日 (2000.5.18)
 審査請求日 平成15年10月20日 (2003.10.20)
 (31) 優先権主張番号 98/14180
 (32) 優先日 平成10年11月6日 (1998.11.6)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 591001798
 ビーピー ケミカルズ リミテッド
 B P C H E M I C A L S L I M I T E
 D
 イギリス国、ティーダブリュー 16 7ビ
 ーピー、ミドルセックス、サンバリー オ
 ン テムズ、チャートシー ロード
 (74) 代理人 100064012
 弁理士 浜田 治雄
 (72) 発明者 バセ, ジャン-マリー
 フランス国、エフ-69300 カリュイ
 ール、リュー ジ ベ ジリアール 18
 (72) 発明者 コペール, クリストフェ
 フランス国、エフ-69006 リヨン、
 アベニュー ティエ 136

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルカンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の出発アルカン (A) と無機支持体に固定されると共に少なくとも 1 種の炭化水素含有基に結合された金属を含む 1 種の有機金属化合物 (B) との間の交鎖 - 複分解反応を含み、この反応は有機金属化合物 (B) の金属による炭化水素含有基の開裂および前記基と出発アルカン (A) の開裂から生ずる少なくとも 1 種の他の基との組換により、出発アルカン (A) の高級もしくは低級同族体である少なくとも 1 種の他のアルカン (C) の形成をもたらすことを特徴とするアルカンの製造方法。

【請求項 2】

出発アルカン (A) が置換環式または分枝鎖もしくは線状アルカンであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

出発アルカン (A) が $C_2 \sim C_{8,0}$ アルカンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

出発アルカン (A) が $C_2 \sim C_{1,7}$ アルカンであることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

出発アルカン (A) が $C_{1,8} \sim C_{8,0}$ アルカンであることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

有機金属化合物(B)の金属が遷移金属、ランタニド類およびアクチニド類から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

金属が元素周期律表の第 3 、 4 、 5 および 6 欄からの金属より選択されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

金属がチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンおよびタンゲステンから選択されることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

有機金属化合物(B)の金属がその最小酸化状態よりも高い酸化状態であり、且つその最大酸化状態よりも低い酸化状態であるか或いはその最大酸化状態であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

有機金属化合物(B)の金属が、その最大酸化状態における遷移金属から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

有機金属化合物(B)が少なくとも 1 種の飽和もしくは不飽和、脂肪族もしくは非環式の C₁ ~ C₂₀ 炭化水素含有基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

有機金属化合物(B)の炭化水素含有基がアルキル、アルキリデンおよびアルキリジン基から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

有機金属化合物(B)の金属が少なくとも 1 種のアルキル基および少なくとも 1 種のアルキリデン基もしくはアルキリジン基に結合されることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

有機金属化合物(B)の無機支持体が金属酸化物もしくはスルフィドまたは耐火性酸化物もしくはスルフィドから選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

有機金属化合物(B)の無機支持体がシリカ、アルミナ、シリカとアルミナとの混合物、ゼオライト、天然粘土、アルミニウムシリケート、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ニオブおよび酸化ジルコニウムから選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

有機金属化合物(B)の金属が、無機支持体の 1 個もしくはそれ以上の官能基に結合されることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

無機支持体が金属酸化物もしくは耐火性酸化物であり、有機金属化合物(B)の金属が前記酸化物の 1 個もしくはそれ以上の酸素原子に結合することを特徴とする請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

無機支持体に固定される有機金属化合物(B)が一般式

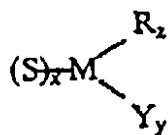
10

20

30

40

【化1】



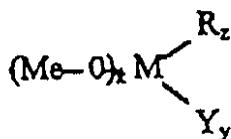
[式中、Sは無機支持体の原子を示し、Mは化合物(B)の金属の原子を示し、Rは化合物(B)の炭化水素含有基(これらは互いに同一もしくは異なるものである)を示し、Yはアルコキシ基および/またはハロゲン原子を示し、xは1~3の範囲の数であり、yは0~(n-x-1)の範囲の数であり、nは金属(M)の酸化状態を示す数であり、zは少なくとも1に等しくかつ(n-x-y)未満もしくは(n-x-y)に等しい数である]
10

に対応することを特徴とする請求項1~17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

有機金属化合物(B)が金属酸化物もしくは耐火性酸化物からなる支持体に固定されると共に、一般式

【化2】



20

[式中、Meは金属原子または金属酸化物もしくは耐火性酸化物の主群からの原子を示すと共にOは前記酸化物の酸素原子であり、Mは化合物(B)の金属の原子を示し、Rは化合物(B)の炭化水素含有基(これらは互いに同一もしくは異なるものである)を示し、Yはアルコキシ基および/またはハロゲン原子を示し、nは金属Mの酸化状態を示す数であり、xは1~3の範囲の数であり、yは0~(n-x-1)の範囲の数であり、zは少なくとも1に等しくかつ(n-x-y)未満もしくは(n-x-y)に等しい数である]
50

に対応することを特徴とする請求項1~18のいずれか一項に記載の方法。

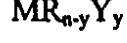
【請求項20】

無機支持体に固定される有機金属化合物(B)は、化合物(B)のものと同一である金属および前記金属に結合した少なくとも1個の炭化水素含有基を有する有機金属先駆体(E)の無機支持体にわたる分散およびグラフト化により作成されることを特徴とする請求項1~19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

有機金属先駆体(E)が一般式

【化3】



[式中、Mは化合物(B)の金属の原子を示し、Rは化合物(B)の炭化水素含有基(これらは互いに同一もしくは異なるものである)を示し、Yはアルコキシ基および/またはハロゲン原子を示し、nは金属Mの酸化状態を示す数であり、yは0~(n-1)の範囲の数であり、ここで(n-y)は1に等しくまたはそれより大であり]
40

を有することを特徴とする請求項20に記載の方法。

【請求項22】

グラフト化が、有機金属先駆体(E)を支持体の官能基と反応させることにより行われることを特徴とする請求項20または21に記載の方法。

【請求項23】

グラフト化が、有機金属先駆体(E)の昇華の操作または溶剤もしくは液体媒体における前記先駆体と支持体との接触により行われることを特徴とする請求項20~22のいず
50

れか一項に記載の方法。

【請求項 24】

出発アルカン (A) が、有機金属化合物 (B) の炭化水素含有基と同一の炭素原子の個数を有することを特徴とする請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

出発アルカン (A) および有機金属化合物 (B) の炭化水素含有基の異性体型が異なることを特徴とする請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

出発アルカン (A) が、有機金属化合物 (B) の炭化水素含有基とは異なる炭素原子の個数を有することを特徴とする請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項 27】

反応を 10^{-3} ~ 10 MPa の絶対圧力下に 20 ~ 400 の温度にて行うこと特徴とする請求項 1 ~ 26 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 28】

主段階の前もしくは後に行われると共に主段階の反応とは異なる交鎖 - 複分解反応から主としてなり、主段階で使用するもの以外の少なくとも 1 種の出発アルカン (A) または主段階にて使用する化合物 (B) のもの以外の少なくとも 1 種の炭化水素含有基を含む有機金属化合物 (B) または同時に主段階で使用するもの以外である少なくとも 1 種の出発アルカン (A) および有機金属化合物 (B) のいずれかを用いる 1 つもしくはそれ以上の追加段階を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 27 のいずれか一項に記載の方法。 20

【請求項 29】

主段階の前もしくは後に行われると共に主段階で使用するものと同一もしくは異なる少なくとも 1 種の出発アルカンを用いつつ主段階の有機金属化合物 (B) の金属と同一または異なる金属の金属水素化物からなる固体触媒と接触させる 1 つもしくはそれ以上の追加段階を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 28 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 30】

追加段階を主段階の前に行う場合は、追加段階から生ずるアルカンの流れを主段階における出発アルカン (A) として部分的または完全に使用することを特徴とする請求項 28 または 29 に記載の方法。

【請求項 31】

追加段階を主段階の後に行う場合は、主段階から生ずる他のアルカン (C) の流れを追加段階における出発アルカンとして部分的または完全に使用することを特徴とする請求項 28 ~ 30 のいずれか一項に記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、特にアルカン交鎖 - 複分解反応を用いる支持有機金属化合物の存在下におけるアルカンの製造方法に関するものである。

【0002】

一般にアルカン類はその化学的不活性のため変換困難な化合物である。しかしながら、アルカンから他のアルカンへの変換が知られている。たとえば水素による炭素 - 炭素結合の開裂もしくは開環反応による水添分解反応が知られている。アルカンをその異性体の 1 種まで変換させる (たとえば n - ブタンからイソブタンまで) 異性化反応も知られている。これら反応は全て一般に比較的高温度にて、金属 (特に遷移金属) に基づくバルク形態もしくはフィルム形態、或いは実質的に金属酸化物に基づく無機支持体に付着した金属粒子の形態における触媒の存在下に行われる。たとえば触媒は次の種類とすることができます: ニッケルブラック、Ni / SiO₂、白金ブラック、Pt / SiO₂、Pd / Al₂O₃ または必要に応じ銅、錫もしくは銀と混合したタンゲステンもしくはロジウムフィルム。或る種の金属触媒を用いて、アルカンを高級アルカンまで変換させる反応よりなるアルカン同族化反応を同時的に観察することができた。しかしながらアルカン同族化反応は一般に、水添分解もしくは異性化反応と比較して僅かな少ない反応であり、その結果は極め 40

て貧弱である。

【0003】

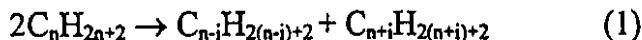
しかしながら、アルカンからその高級同族体への変換方法は価値において或る種の石油フラクション（特に最軽質フラクション、たとえばC4もしくはC5フラクション）または液化石油ガス（LPGとしても知られる）を増大させる手段を構成する場合が残されている。一般的に、低分子量のアルカンは燃料以外には化学もしくは石油化学にて大して利用し得ないので対し、重質アルカンはしばしばたとえばエンジン燃料のオクタン価を増大させ或いはこれら重質アルカンを熱的または熱接触クラッキング反応または水蒸気クラッキング反応を含んで、たとえばオレフィンもしくはジエンを製造するような一層高い産業的興味を有する。

10

【0004】

この意味で特許出願PCT/FR97/01266号は慣用のアルカンの複分解方法を開示しており、少なくとも1種のアルカンをそれ自身で或いは数種のアルカンと互いに、固体酸化物にグラフト化されかつ分散された金属水素化物からなる固体触媒の存在下に反応させる。たとえば複分解反応は、炭素-炭素結合の開裂および組換によりアルカンを同時にその高級および低級同族体まで変換させることにより、前記金属水酸化物の存在下に行われる。反応は次式（1）：

【化4】



20

[式中、i = 1、2、3 . . . n - 1 であり、n は 2 ~ 30 の範囲またはそれ以上とすることもできる]

に従って表すことができる。

【0005】

金属水素化物に基づく触媒は元素周期律表[1991年にIUPACにより規定され、リチャードJ.ルイス.Srにより編集されてバン・ノストランド・ラインホールド社、ニューヨークにより1993年に出版された「ホーリース・コンデンスト・ケミカル・ディクショナリー」第12版、]の第5および6族からの金属より選択される遷移金属、たとえば特にタンタル、クロムもしくはタンゲステンを含む。触媒の作成は、予め固体酸化物に分散されると共にグラフト化された遷移金属を含む有機金属化合物の水素化の段階を含み、遷移金属はその最大値よりも低い酸化状態まで還元されて金属水酸化物をもたらす。しかしながら、特にこの金属水素化物の存在下に行われる慣用のアルカン複分解反応と同様に、高級および低級同族アルカンが同時に製造されて、製造すべきアルカンの選択自由度を制限する。何故なら、数種類のアルカンが同時に製造されるからである。

30

【0006】

今回、特に有機金属化合物の存在下に行われるアルカン交鎖-複分解反応を用いる新規なアルカンの製造方法が見出された。この新規な方法は、アルカンの合成における付加的自由度および一層高い融通性を与えることができる。すなわち、少なくとも1種の出発（初期）アルカンと少なくとも1種の炭化水素含有基を含む有機金属化合物との間の炭素-炭素結合および炭素-金属結合の開裂および組換によるアルカン交鎖-複分解反応を初めて示すことができた。この新規な方法は今まで知られている大部分の方法よりも苛酷でない条件下に行うことができ、経済上価値あると共にその分子量により各種の用途を有する一層望ましいアルカンを容易かつ効率的に製造することができる。

40

【0007】

従って本発明の主題は、主段階として少なくとも1種の出発アルカン（A）と無機支持体に固定されると共に少なくとも1種の炭化水素含有基に結合された金属を含む1種の有機金属化合物（B）との間の交鎖-複分解反応を含み、この反応が有機金属化合物（B）の金属による炭化水素含有基の開裂および前記基と出発アルカン（A）の開裂から生ずる少なくとも1種の他の基との組換により、出発アルカン（A）の高級もしくは低級同族体である少なくとも1種の他のアルカン（C）の形成をもたらすことを特徴とするアルカンの

50

製造方法である。

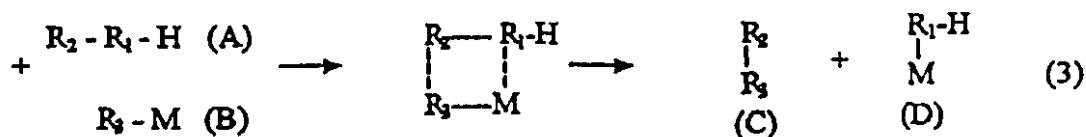
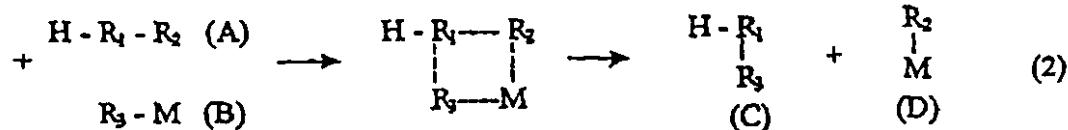
【0008】

従って本発明の方法は、出発アルカン (A) と有機金属化合物 (B) との間の化学量論的反応より実質的になるアルカン交鎖 - 複分解反応からなっている。この反応から生ずる生成物は特に少なくとも 1 種の他のアルカン (C) と化合物 (B) からのものとは異なる炭化水素含有基を有する少なくとも 1 種の他の有機金属化合物 (D) とを含む。

【0009】

例示として、アルカン交鎖 - 複分解反応は次の 2 つの反応式 (2) および (3) の少なくとも 1 つにより現すことができる：

【化 5】

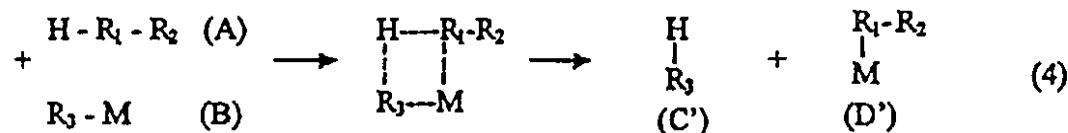


[式中、H - R₁ - R₂ は出発アルカン (A) を示し、H は水素原子を示し、R₁ および R₂ は炭化水素含有基を示し、R₃ - M は有機金属化合物 (B) を示すと共に M はそれ自身で炭化水素含有基を示す R₃ に結合した金属を示す]。

【0010】

アルカン交鎖 - 複分解反応と平行して複反応も生ずることができ、特に次式 (4) に記載した炭素 - 水素結合の開裂および組換反応がある。

【化 6】



【0011】

本発明は、交鎖 - 複分解反応に基づき開裂反応および有機金属化合物 (B) の炭化水素含有基との組換反応によって出発アルカン (A) を少なくとも 1 種のその高級もしくは低級同族体まで変換させることができる。より詳細には、出発アルカン (A) における炭素 - 炭素結合の開裂反応および有機金属化合物 (B) における炭素 - 金属結合の開裂反応を用いる。開裂反応自身に続き、新たな炭素 - 炭素結合および炭素 - 金属結合を形成すると共に少なくとも 1 種の他のアルカン (C) および他の 1 種の有機金属化合物 (D) をもたらす組換反応が生ずる。この反応は、1 種の慣用のアルカン複分解反応しか今まで知られておらず、触媒反応によりアルカンを同時的に 1 種もしくはそれ以上のその高級同族体および 1 種もしくはそれ以上のその低級同族体まで、たとえば上記反応式 (1) により、変換させうるので極めて驚異的である。アルカン交鎖 - 複分解反応は、慣用の複分解反応と対比し、たとえば支持金属水素化物のような触媒を用いずにアルカンとの化学量論的反応における反応体として関与する有機金属化合物を用いる。

【0012】

交鎖 - 複分解の利点の 1 つは、所望に応じ反応を実質的に 1 種もしくはそれ以上の所望のアルカンの形成に指向させうる点である。これは有機金属化合物 (B) およびその炭化水素含有基の選択により得ることができ、これは金属での開裂および出発アルカンから生ずる他の基との組換により行われて、所望のアルカンを直接的にもたらす。これに対し、慣用の複分解においては少なくとも 2 種のアルカンが実質的に出発アルカンにてランダムに生ずる多重開裂および組換反応により同時的に生成し、1 種は高級同族体であり、他方は

10

20

30

40

50

低級同族体である。

【0013】

本発明の方法に用いる交鎖-複分解反応は、上記反応式(1)により示された慣用の複分解反応により継続および付随することができる。これは、出発アルカンから同時に高級および低級同族アルカンを生成させうることが観察されたためである。さらに、交鎖-複分解から生ずる有機金属化合物(B)の分解生成物も慣用のアルカン複分解反応を触媒することができ、たとえば特許出願PCT/FR97/01266号に開示されている。

【0014】

本発明の方法で用いる出発アルカン(A)は置換環式または分枝鎖もしくは線状アルカン、たとえばC₂ ~ C₈アルカンとすることができます。特にC₂ ~ C₁₇アルカン、たとえばエタン、プロパン、イソブタン、n-ブタン、イソペンタン、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタンおよび2,3-ジメチルブタンから選択することができます。出発アルカンはC₁₈ ~ C₈₀アルカン、たとえばワックス(特に石油ワックス、たとえばパラフィンワックス(もしくはマクロクリスタリンワックス)もしくはミクロクリスタリンワックスおよび合成ワックス(たとえば「フィッシャー・トロプッシュ」ワックスもしくはポリオレフィンワックス)などを構成するアルカンからも選択することができます。

10

【0015】

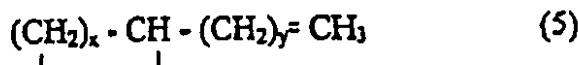
出発アルカンは一般式C_nH_{2n+2}(式中、nは2 ~ 80、好ましくは2 ~ 60、たとえば2 ~ 17または18 ~ 80、たとえば18 ~ 60の範囲の数である)に対応する線状もしくは分枝鎖アルカンとすることができます。

20

【0016】

さらに出発アルカンはたとえば一般式C_mH_{2m}(式中、mは4 ~ 60、好ましくは4 ~ 30の範囲の数である)に対応する置換環式アルカン(1個もしくはそれ以上の環を有する)とすることもできる。特にたとえば一般式

【化7】



[式中、xは2に等しいもしくはそれより大、好ましくは2 ~ 20の範囲の数であり、yは0に等しいまたはそれより大、好ましくは0 ~ 29の範囲の数である]

30

に対応する少なくとも1種の線状もしくは分枝鎖アルカンにより置換されたシクロアルカンである。出発アルカンが置換シクロアルカンである場合、反応はシクロアルカンの置換アルカン鎖にて生ずる。

【0017】

出発アルカンは単独で或いは1種もしくはそれ以上の他の出発アルカン(たとえば上記したもの)との混合物として使用することができます。

【0018】

有機金属化合物(B)は少なくとも1個の炭化水素含有基に結合した金属を含む。金属は遷移金属、特に上記元素周期律表の第3、4、5および6欄からの金属、並びにランタニド類およびアクチニド類から選択することができます。たとえば金属はスカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タンゲステン、セリウムおよびネオジミウムから選択することができます。好ましくは周期律表の上記4、5および6個の遷移金属から、特にチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンおよびタンゲステンから選択される金属が挙げられる。より詳細には、好ましくはタンタル、クロム、バナジウム、ニオブ、モリブデンもしくはタンゲステンが挙げられる。

40

【0019】

有機金属化合物(B)の金属は任意の酸化状態にて存在することができる。これはその最小より大の酸化状態にて存在することができ、好ましくは特に金属を上記欄4、5および

50

6の遷移金属から選択する場合はその最大酸化状態で存在することができる。たとえば、この群においてクロムおよびニオブは4～6の範囲の酸化状態が好適であり、バナジウムは4もしくは5に等しい酸化状態である。

【0020】

有機金属化合物(B)は少なくとも1個の炭化水素含有基、特に脂肪族もしくは非環式および飽和もしくは不飽和の炭化水素含有基、好ましくはC₁～C₂₀、特にC₁～C₁₀炭化水素含有基に結合した金属を含む。

【0021】

金属は単結合、二重結合もしくは三重結合を介し炭化水素含有基の炭素に結合することができる。問題とする結合は特に型の单一炭素-金属結合とすることができる。この場合、炭化水素含有基はアルキル基、たとえば線状もしくは分枝鎖の基である。「アルキル基」と言う用語は、アルカンもしくはアルケンもしくはアルキンの分子における水素原子の除去から生ずる脂肪族一価の基、たとえばメチル(C₁H₃-)、エチル(C₂H₅-)、プロピル(C₂H₅-CH₂-)、ネオペンチル(((CH₃)₃C-C₂H₅-)、アリル(C₂H=CH-CH₂-)もしくはエチニル(CH=C-)基を意味すると了解される。アルキル基はたとえば式R-CH₂-〔式中、R自身は線状もしくは分枝鎖のアルキル基を示す〕とすることができる。

【0022】

さらに、これは型の炭素-金属二重結合にも関連しうる。この場合、炭化水素含有基はアルキリデン基、たとえば線状もしくは分枝鎖の基である。「アルキリデン基」と言う用語は、アルカンもしくはアルケンもしくはアルキンの分子の同じ炭素における2個の水素原子の除去により生ずる脂肪族二価の基、たとえばメチリデン(CH₂=)、エチリデン(CH₃-CH=)、プロピリデン(C₂H₅-CH=)、ネオペンチリデン(((CH₃)₃C-CH=)もしくはアリリデン(CH₂=CH-CH=)基を意味すると了解される。アルキリデン基はたとえば式R-CH=〔式中、Rは線状もしくは分枝鎖のアルキル基を示す〕とすることができる。

【0023】

さらに炭素-金属結合は三重結合とすることもできる。この場合、炭化水素含有基はアルキリジン基、たとえば線状もしくは分枝鎖基のアルキリジン基である。「アルキリジン基」と言う用語は、アルカンもしくはアルケンもしくはアルキンの分子の同じ炭素における3個の水素原子の除去から生ずる脂肪族三価の基、たとえばエチリジン(CH₃-C)、プロピリジン(C₂H₅-C)、ネオペンチリジン(((CH₃)₃C-C)もしくはアリリジン(CH₂=CH-C)基を意味すると了解される。アルキリジン基はたとえば式R-C〔式中、Rは線状もしくは分枝鎖のアルキル基を示す〕とすることができる。アルキル、アルキリデンもしくはアルキリジン基のうち特にメチル、エチル、プロピル、イソブチル、ネオペンチル、アリル、ネオペンチリデン、アリリジンおよびネオペンチリジン基を有することが好ましい。

【0024】

有機金属化合物(B)の金属は2個以上の炭化水素含有基に結合することができる。特に、アルキル、アルキリデンおよびアルキリジン基から選択される2個もしくはそれ以上の同一もしくは異なる炭化水素含有基に結合することができる。特に少なくとも2個のアルキル基および少なくとも1個のアルキリデンもしくはアルキリジン基に結合することができる。金属に結合する炭化水素含有基の個数は金属の酸化状態に依存する。これは一般に後者よりも小であり、特に金属の酸化状態マイナス1の数に等しく或いはそれ未満である。

【0025】

少なくとも1個の炭化水素含有基に結合する有機金属化合物(B)の金属はさらに、少なくとも1個のアルコキシ基および/または1個のハロゲン原子に結合することもできる。アルコキシ基は一般式R-O-〔式中、Rは線状もしくは分枝鎖のアルキル基、たとえばC₁～C₁₀基を示す〕に対応することができる。アルコキシ基は特にメトキシ、エトキ

10

20

30

40

50

シ、プロポキシもしくはブトキシ基とすることができます。ハロゲン原子は弗素、塩素、臭素もしくは沃素とすることができます。

【0026】

有機金属化合物 (B) は、酸化物もしくはスルフィドから選択しうる無機支持体に固定される。好ましくは、たとえば金属酸化物もしくは耐火性酸化物または金属酸化物の混合物、たとえばシリカ、アルミナ、シリカとアルミナとの混合物、ゼオライト、天然粘土、アルミニウムシリケート、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ニオブもしくは酸化ジルコニアウムのような無機支持体が挙げられる。無機支持体は、酸で改変された金属酸化物もしくは耐火性酸化物、たとえば硫酸化ジルコニアもしくは硫酸化アルミナとすることができます。さらに無機支持体は金属スルフィド、たとえばモリブデンもしくはタンゲステンスルフィド、硫化アルミナまたは硫化金属酸化物とすることもできる。多孔質もしくは非孔質シリカおよびアルミナから選択される無機支持体、たとえば 20 ~ 200 オングストロームの気孔を有する中孔質シリカおよびアルミナを使用するのが好ましい。

【0027】

金属酸化物もしくは耐火性酸化物に基づく無機支持体は、その表面にて有機金属化合物 (B) の金属の配位領域の 1 部を形成しうる酸素原子を示すと言う利点を有する。すなわち、金属は有利には無機支持体の 1 個もしくはそれ以上の官能基に結合することができる。この場合、無機支持体が金属酸化物もしくは耐火性酸化物であれば、有機金属化合物の金属は無機支持体の 1 個もしくはそれ以上の酸素原子に結合することができる。少なくとも 1 個の酸素 - 金属結合の存在は有機金属化合物 (B) における一層高い安定性を付与すると共に強い支持体 - 金属結合を与える。

【0028】

すなわち例示したように、無機支持体に固定された有機金属化合物 (B) は次の一般式

【化 8】



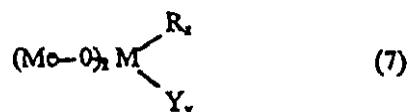
[式中、S は無機支持体の原子を示し、M は化合物 (B) の金属の原子を示し、R は化合物 (B) の炭化水素含有基 (これらは互いに同一もしくは異なるものとすることができます) を示し、Y はアルコキシ基および / またはハロゲン原子を示し、x は 1 ~ 3 の範囲、好ましくは 1 もしくは 2 に等しい数であり、y は 0 ~ (n - x - 1) の範囲、好ましくは 0 、 1 もしくは 2 に等しい数であり、n は金属 M の酸化状態を示す数であり、z は少なくとも 1 に等しくかつ (n - x - y) 未満もしくはそれに等しい数である]

に対応することができる。この規定において金属、炭化水素含有基、アルコキシ基およびハロゲン原子は式 (B) につき上記した通りである。

【0029】

無機支持体が金属酸化物もしくは耐火性酸化物である場合、一般式 (6) は式 (7) :

【化 9】



[式中、M、R、Y、x、y、z および n は上記と同じ意味を有し、Me は金属原子または金属酸化物もしくは耐火性酸化物の主群の原子を示し、O はこの同じ酸化物の酸素原子を示す]

として現すことができる。すなわち無機酸化支持体がシリカもしくはジルコニアであれば、一般式 (7) は次のように現すことができる :

【化 10】

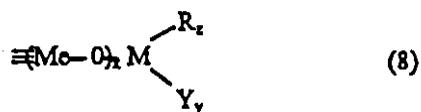
10

20

30

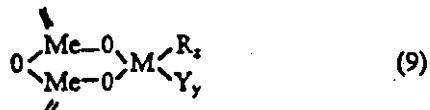
40

50



もしくは

【化11】



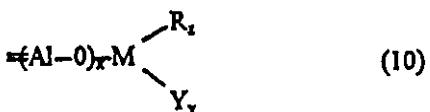
10

[式中、M、R、Y、O、n、x、y、zおよびnは上記と同じ意味を有し、Meは無機支持体の珪素もしくはジルコニウム原子を示し、特にzは式(9)において少なくとも1に等しくかつ(n-2-y)未満もしくはそれに等しい]。

【0030】

同様に、無機支持体がアルミナであれば、一般式(7)は式(10)もしくは(11)として現すことができる：

【化12】



20

もしくは

【化13】



[式中、M、R、Y、O、n、x、y、zおよびnは上記と同じ意味を有し、Alはアルミナのアルミニウム原子を示し、zは特に式(11)において少なくとも1に等しくかつ(n-2-y)未満もしくはそれに等しい]。

30

【0031】

無機支持体に固定された有機金属化合物(B)は種々の方法にて作成することができる。作成方法の1つは次のものの分散およびグラフト化で構成することができる：

(1) 金属およびこの金属に結合した少なくとも1個の炭化水素含有基を有する有機金属先駆体(E)(これらは化合物(B)のものと同一であると共に特に一般式

【化14】



[式中、Mは化合物(B)の金属の原子を示し、Rは化合物(B)の炭化水素含有基(これらは互いに同一もしくは異なるものである)を示し、Yは化合物(B)につき上記したアルコキシ基および/またはハロゲン原子を示し、nは金属Mの酸化状態を示す数であり、yは0~(n-1)の範囲、好ましくは0、1もしくは2に等しい数であり、(n-y)は1に等しく或いはそれより大である]および

(2) 無機支持体、特に上記金属もしくは耐火性酸化物。

【0032】

有機金属先駆体(E)自身は、それ自体公知の各種の方法により作成することができる。たとえば、これは金属Mのハライドまたはアルコキシドもしくはアミドのアルキル化反応により有機マグネシウム化合物またはグリニヤール試薬を用いて作成することができる。

【0033】

無機支持体に対する有機金属先駆体(E)の結合もしくはグラフト化は、好ましくは前記

40

50

先駆体を支持体、特に支持体の官能基（たとえばOH基）または支持体が金属酸化物もしくは耐火性酸化物であれば酸素原子と反応させて行われる。この作成は好ましくは不活性雰囲気（たとえば窒素もしくはアルゴン）下で、特に非還元性雰囲気下（たとえば水素の不存在下）で行われる。

【0034】

好適具体例によれば、有機金属先駆体（E）を特に無水および水フリーの支持体にグラフト化させる。固体支持体は予め熱処理して、特に200～1100の温度にて数時間（たとえば2～48時間、好ましくは10～20時間）にわたり脱水および／または脱ヒドロキシル化を行うことができる。熱処理の最高温度は好ましくは支持体の焼結温度よりも低い。たとえばシリカにつき脱水および／または脱水素化は200～500、たとえば約500の温度にて或いは500～シリカの焼結温度の範囲の温度で行って、特に支持体の表面にシロキサン架橋を形成することができる。10

【0035】

支持体に対する有機金属先駆体（E）のグラフト化は種々の方法にて、特に先駆体（E）の昇華の操作により或いは前記先駆体を溶剤もしくは液体媒体における支持体と接触させることにより行うことができる。

【0036】

昇華操作の場合、固相にて使用される有機金属先駆体を減圧下および昇華と蒸気状態における支持体への移動をもたらす温度および圧力の条件下に加熱する。後者は好ましくは粉末形態またはペレット形態で使用される。昇華は特に50～150、好ましくは60～100にて減圧下に行われる。特に支持体に対する有機金属先駆体（E）のグラフト化は、赤外分光分析を用いて監視することができる。20

【0037】

上記した方法において昇華の代わりに、有機金属先駆体（E）と支持体とを接触させると共に溶剤もしくは液体媒体にて反応させる操作を用いることもできる。この場合、有機金属先駆体（E）は好ましくはたとえばペンタンもしくはエーテルのような有機溶剤に溶解される。次いで反応は、支持体を好ましくは粉末状にて有機金属先駆体（E）を含む溶液に懸濁させることにより、或いは支持体と有機金属先駆体（E）との間の接触を与える他の任意の方法により行われる。反応は室温（20）にて或いは一層一般的には-80～+150の範囲の温度にて不活性かつ好ましくは非還元性雰囲気（たとえば窒素雰囲気）の下で行うことができる。30

【0038】

支持体に付着しない過剰の有機金属先駆体（E）は、たとえば線状もしくは逆昇華により除去することができる。

【0039】

従って本発明の方法は、出発アルカン（A）を有機金属化合物（B）と反応させることによるアルカン交鎖-複分解反応を含む。すなわち反応は、出発アルカン（A）を開裂および有機金属化合物（B）の炭化水素含有基との組換により高級もしくは低級同族体の少なくとも1種まで変換させることができる。出発アルカン（A）および有機金属化合物（B）の炭化水素含有基の選択は、交鎖-複分解反応により所望かつ形成されるアルカン（C）の種類を直接決定するので重要である。アルカン（A）および有機金属化合物（B）の炭化水素含有基につき上記した全ての選択から、全ての可能な組み合わせを達成することができる。出発アルカン（A）における炭素原子の個数は有機金属化合物（B）の炭化水素含有基における個数と同一にすることができる。この場合、アルカン（A）および炭化水素含有基の異性型は同一とすることができます、好ましくは異なるものである。一般に、炭素原子の個数が有機金属化合物（B）の炭化水素含有基における個数とは異なる出発アルカン（A）を選択するのが好ましい。40

【0040】

出発アルカン（A）と有機金属化合物（B）との間の交鎖-複分解反応は、好ましくは出発アルカンを気相にて固体化合物（B）の上方に通過させて行うことができる。反応は大50

気圧もしくはそれ以上にて、出発アルカンもしくは最重質出発アルカン（数種の出発アルカンが存在する場合）の凝縮圧力より低いまたはそれに等しい圧力にて行うことができる。さらに反応は液相にて出発アルカンまたは出発アルカンと化合物（B）との懸濁物における混合物で行うこともできる。さらに反応はたとえば窒素、ヘリウムもしくはアルゴンのような不活性ガスの存在下に行うこともできる。

【0041】

本発明による交鎖 - 複分解反応は静止反応にて行うことができ（すなわち完全反応サイクルにつき導入される一定量の反応体を用いて行うことができ）或いは得られたアルカンを特に循環させうる循環反応器にて或いは動的反応器にて（すなわち液体もしくは気体出発アルカンの流れを化合物（B）の床に通過させて）行うこともできる。 10

【0042】

交鎖 - 複分解反応は 20 ~ 400 、好ましくは 100 ~ 300 の範囲の温度にて 10⁻³ ~ 10 MPa の範囲としうる絶対圧力下に行うことができる。

【0043】

本発明の方法は、反応の際に得られたアルカンの循環を含むことができる。これは特定アルカンの循環および数種のアルカンの循環に同等に良く関連して、所望アルカンの生成の方向に反応を持続させることができる。必要に応じ、たとえば 1 種のアルカンもしくは他のアルカンの循環を目的として、数種のアルカンの間の分離を行うこともできる。

【0046】

本発明の他面によれば、アルカンの製造方法は主段階の他に 1 つもしくはそれ以上の段階を含むことができる。追加段階は主段階の前もしくは後に行うことができる。追加段階は実質的に次の段階で構成することができる：

- たとえば主段階にて使用するもの以外の少なくとも 1 種の出発アルカン（A）または特に主段階で使用する化合物（B）以外の少なくとも 1 種の炭化水素含有基を含む異なる有機金属化合物（B）、或いは同時に主段階におけるものとは異なる少なくとも 1 種の出発アルカン（A）および化合物（B）を用いる主段階以外の交鎖 - 複分解反応、 20

- 或いは主段階にて使用されるものと同一もしくは異なる少なくとも 1 種の出発アルカンを用いるが主段階の有機金属化合物（B）の金属と同一または異なる金属の金属水素化物を含む（特に上記元素周期律表の第 5 および 6 族の金属から選択される特にその最大値未満の酸化状態を有する金属水素化物を含む）固体触媒と接触させて用いる慣用のアルカン複分解反応 30

のいずれか（ここで金属水素化物は特に金属酸化物もしくは耐火性酸化物に基づく固定支持体に特に特許出願 PCT / FR 97 / 01266 号に開示されたようにグラフト化および分散される）。

【0047】

追加段階を主段階の前に行う場合は、特に追加段階から生ずるアルカンの生成物の流れを出発物質（すなわち出発アルカン（A））として本発明の主段階にて部分的または完全に使用することができる。

【0048】

これに対し追加段階を主段階の後に行う場合は、本発明による主段階から生じた生成物の流れ（特に他のアルカン（C）の流れ）を追加段階における出発物質（すなわち出発アルカン）として部分的または完全に使用することができる。 40

【0049】

1 つの段階から生ずる生成物の流れは、特に主段階および追加段階自身を連続的に行う場合は、他の段階まで連続的に指向させることができる。

【0050】

本発明の方法は連続的に、特に有機金属化合物（B）を粉末形態にて固相で使用する場合（たとえば固定床もしくは流動床として使用する場合）は、有機金属化合物（B）への出発アルカン（A）の連続添加により行うことができる。さらに、この方法は、特に有機金属化合物（B）を液体における懸濁物として使用する場合は、出発アルカン（A）および 50

有機金属化合物 (B) の連続かつ同時的添加により行うこともできる。

【0051】

以下、実施例により本発明をさらに説明する。

【0052】

実施例1

ネオペンチル(ネオペンチリデン)タンタルに基づく有機金属化合物(B)の作成

20m1の新たに蒸留されかつ無水のn-ペンタンにおける溶液としての式



の800mgのトリス(ネオペンチル)ネオペンチリデンタンタル(有機金属先駆体(E)として)と、デグッサ社により市販名「エアロシリル」(商標)として販売されると共に予め500の温度にて12時間にわたり脱水および脱ヒドロキシル化された200m²/gの比表面積を有する5gのシリカとをアルゴン雰囲気下に容積200m1のガラス反応器に導入した。室温(20)にてこのように得られた混合物を2時間にわたり攪拌し続けた。この時間の終了後、オーカー色の固体がn-ペンタンにおける懸濁物にて得られた。この固体を容積20m1のn-ペンタンにてその都度2回洗浄した。次いで固体を減圧下に乾燥させ、この固体は一般式



に対応すると共に5.2重量%のタンタル含有量を有するシリカに固定された有機金属化合物(B)を構成した。

【0053】

実施例2

イソブタンの交鎖-複分解反応

実施例1で作成された40mgの有機金属化合物(B)を室温(20)にて、グローブボックス内に設置された400m1の容積を有するガラス静止反応器に導入した。反応器の雰囲気を減圧下に抽出すると共に、イソブタンをそこに室温にて0.08MPaの絶対圧力に相当する量にて導入した。反応器を加熱して、その温度を20から150まで10分間かけて上昇させ、次いで反応混合物を反応器内に150にて100時間にわたり維持した。この時間の終了後、反応器内の気相の分析(ガスクロマトグラフィーおよびマススペクトロメトリーによる)は次の成分の存在を示した:

- 2,2-ジメチルブタンおよび2,2,4-トリメチルペンタン(イソブタンと有機金属化合物(B)との間の交鎖-複分解反応から生ずる);
- ネオペンタン(炭素-水素結合開裂および組換による副反応から生ずる);
- メタン、エタン、プロパン、2-メチルブタン、2,4-ジメチルブタン、2-メチルペンタン、並びに線状および分枝鎖C₇アルカン(イソブタンの慣用の複分解反応から生ずる)。

【0054】

交鎖-複分解反応は化学量論的であると共に80%の収率を有し、イソブタンの慣用の複分解反応は触媒的であると共に20に等しいローテーション(タンタル1モル当たりに変換されるイソブタンのモル数として現す)にてアンフォールド(unfolded)であることが観察された。

【0055】

実施例3

ネオペンチル(ネオペンチリデン)タンタルに基づく有機金属化合物(B)の作成

式



の20mgのトリス(ネオペンチル)ネオペンチリデンタンタル(有機金属先駆体(E)として)と、デグッサ社により市販名「エアロシリル」(商標)として販売されると共に予め500の温度にて12時間にわたり脱水および脱ヒドロキシル化された40mgのシリカとをアルゴン雰囲気下に容積400m1を有するガラス反応器に導入した。反応器の

10

20

30

40

50

雰囲気を減圧下に減圧ポンプを用いて 10 Pa の絶対圧力まで抽出すると共に、反応器を 80 まで 10 Pa の絶対圧力にて減圧を維持しながら加熱した。これら条件下に、有機金属化合物 (E) を昇華させるとシリカに固定されるようになった。80 の温度および 10 Pa の絶対圧力を 2 時間にわたり維持した。この時間の終了後、シリカに固定されなかった過剰の有機金属先駆体 (E) を、10 Pa の絶対圧力下に 1 時間にわたり 80 での逆昇華により脱着させた。シリカに固定された有機金属化合物 (B) がかくして得られ、これは一般式



に対応すると共に 6.0 重量% のタンタル含有量を有した。 10

【0056】

実施例 4

プロパンの交鎖 - 複分解反応

実施例 2 におけると全く同様に反応を行ったが、ただしイソブタンの代わりにプロパンを用いると共に、実施例 3 で作成した有機金属化合物 (B) を実施例 1 にて作成された化合物の代わりに用いた。反応の完結後、反応器内の気相の分析は次の成分の存在を示した：

- 2,2-ジメチルブタンおよび 2,2-ジメチルペンタン (プロパンと有機金属化合物 (B) との間の交鎖 - 複分解反応から生ずる)；
- ネオペンタン (炭素 - 水素結合開裂および組換による副反応から生ずる)；
- メタン、エタン、n-ブタン、イソブタン、2-メチルブタン、n-ペンタン、2,4-ジメチルブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、n-ヘキサン、並びに線状および分枝鎖 C₇ アルカン (プロパンの慣用の複分解反応から生ずる)。 20

【0057】

交鎖 - 複分解反応は 80 % の収率にて化学量論的であると共に、プロパンの慣用の複分解反応は触媒的でありかつ 30 に等しいローテーション (タンタル 1 モル当たりに変換されるプロパンのモル数として現す) にてアンフォールドであることが観察された。

【0058】

実施例 5

プロパンの連続交鎖 - 複分解反応

実施例 1 で作成された 300 mg の有機金属化合物 (B) を室温 (20) にてグローブボックス内に設置された 4 ml の容積を有する鋼材動的反応器に導入し、反応器内に固定床を構成した。反応器の周囲雰囲気をプロパンで置換し、次いでこれを連続的に 0.1 M Pa の全絶対圧力下で 2 Nm³ / min の流量にて導入し、プロパンが連続的に有機金属化合物 (B) の固定床に通過するようにした。反応器を 150 まで加熱すると共に、この温度に常に維持した。 30

【0059】

反応器の出口におけるガスの分析 (ガスクロマトグラフィーによる) は次の成分の存在を示した：

- 2,2-ジメチルブタンおよび 2,2-ジメチルペンタン (プロパンと有機金属化合物 (B) との間の交鎖 - 複分解反応から生ずる)； 40
- ネオペンタン (炭素 - 水素結合開裂および組換による副反応から生ずる)、および
- メタン、エタン、n-ブタン、イソブタン、並びに線状および分枝鎖 C₅ ~ 7 アルカン (プロパンの慣用の複分解反応から生ずる)。

フロントページの続き

(72)発明者 レフォール, ローラン

フランス国、エフ - 69001 リヨン、リュー エール レイノー 43

(72)発明者 モーンダース, バリー, マーティン

イギリス国、ジーユー 21 5ティービー、サリー、ウォーキング、ウッダム、パドック ウェイ
5、ウッドランズ

(72)発明者 モーリー, オリビエ

フランス国、エフ - 69100 ピルールバーヌ、リュー デュ リュイゼ 32

(72)発明者 サッジオ, ギュロム

フランス国、エフ - 69003 リヨン、リュー ア シャリアル 64

(72)発明者 ティボール - カザット ジャン,

フランス国、エフ - 69270 フォンテーヌ/サオン、リュー ガムベッタ 5

審査官 吉良 優子

(56)参考文献 国際公開第98/002244 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 2/86

C07C 6/10

C07C 9/16

C07C 9/21