

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5475314号  
(P5475314)

(45) 発行日 平成26年4月16日(2014.4.16)

(24) 登録日 平成26年2月14日(2014.2.14)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>BO1J 31/22</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 31/22	Z
<b>BO1J 37/04</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/04	1 O 2
<b>CO7C 2/22</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C 2/22	
<b>CO7C 11/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C 11/02	
<b>CO7B 61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7B 61/00	3 O O

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-104207 (P2009-104207)	(73) 特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成21年4月22日(2009.4.22)	(74) 代理人	100086759 弁理士 渡辺 喜平
(65) 公開番号	特開2010-253349 (P2010-253349A)	(74) 代理人	100112977 弁理士 田中 有子
(43) 公開日	平成22年11月11日(2010.11.11)	(74) 代理人	100141944 弁理士 佐藤 猛
審査請求日	平成23年12月27日(2011.12.27)	(72) 発明者	白木 安司 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		審査官	森坂 英昭

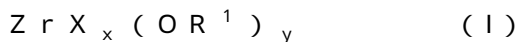
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 錯体触媒及びそれを用いた線状α-オレフィンの製造方法

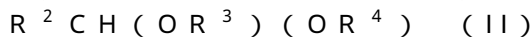
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(Ⅰ)で表わされる遷移金属化合物及び式(Ⅱ)で表わされるジエーテル系有機化合物からなる、線状 - オレフィン製造用錯体触媒。



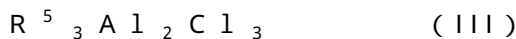
(式(Ⅰ)中、Xはハロゲン原子を示し、R<sup>1</sup>は炭素数1~30の炭化水素基を示し、x及びyは0~4の整数であり、x+y=4である。)



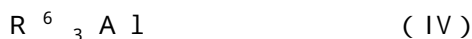
(式(Ⅱ)中、R<sup>2</sup>は炭素数1~6の炭化水素基を示し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ炭素数1~30の炭化水素基を示す。)

【請求項2】

前記錯体触媒がさらに、式(Ⅲ)で表わされるアルキルアルミニウム化合物、又は式(Ⅳ)で表わされるアルキルアルミニウム化合物及び式(Ⅳ)で表わされるアルキルアルミニウム化合物の混合物を含む請求項1に記載の線状 - オレフィン製造用錯体触媒。



(式(Ⅲ)中、R<sup>5</sup>は炭素数1~12の炭化水素基を示す。)



(式(Ⅳ)中、R<sup>6</sup>は炭素数1~12の炭化水素基を示す。)

【請求項3】

前記式(Ⅰ)のXが塩素原子であり、R<sup>1</sup>が炭素数が2~4の炭化水素基である請求項

1又は2に記載の線状 - オレフィン製造用錯体触媒。

【請求項4】

前記式(II)の $R^3$ 及び $R^4$ が、それぞれ炭素数1~6の炭化水素基である請求項1~3のいずれかに記載の線状 - オレフィン製造用錯体触媒。

【請求項5】

前記式(III)のアルキルアルミニウム化合物がエチルアルミニウムセスキクロライドであり、前記式(IV)のアルミニウム化合物がトリエチルアルミニウムである請求項2~4のいずれかに記載の線状 - オレフィン製造用錯体触媒。

【請求項6】

前記式(II)のジエーテル系有機化合物と前記式(I)の遷移金属化合物のモル比( $(I)$  /  $(II)$ )が1.0より大きい請求項1~5のいずれかに記載の線状 - オレフィン製造用錯体触媒。

10

【請求項7】

前記式(III)のアルキルアルミニウム化合物及び前記式(IV)のアルキルアルミニウム化合物の合計と前記式(I)の遷移金属化合物のモル比( $((III) + (IV)) / (I)$ )が1~100であり、前記式(III)のアルキルアルミニウム化合物と前記式(IV)のアルキルアルミニウム化合物のモル比( $(III) / (IV)$ )が1~100である請求項2~6のいずれかに記載の線状 - オレフィン製造用錯体触媒。

【請求項8】

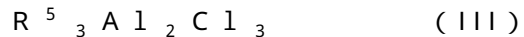
請求項1~7のいずれかに記載の線状 - オレフィン製造用錯体触媒を用いて、エチレンをオリゴメリ化反応する、線状 - オレフィンの製造方法。

20

【請求項9】

前記錯体触媒が、下記式(III)で表わされるアルキルアルミニウム化合物、又は式(II)で表わされるアルキルアルミニウム化合物及び下記式(IV)で表わされるアルキルアルミニウム化合物の混合物を含み、

前記式(III)又は式(III)及び式(IV)のアルキルアルミニウム化合物に添加する溶媒及び前記エチレンのオリゴメリ化反応に用いる溶媒が、飽和脂肪族炭化水素又はナフテン系炭化水素である請求項8に記載の線状 - オレフィンの製造方法。



(式(III)中、 $R^5$ は炭素数1~12の炭化水素基を示す。)

30



(式(IV)中、 $R^6$ は炭素数1~12の炭化水素基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はエチレンのオリゴメリ化反応により線状 - オレフィンを製造するときに用いる錯体触媒及びそれを用いた線状 - オレフィンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレンのオリゴメリ化による - オレフィンの工業的な製造は、Ni、Zr系等の錯体触媒やトリエチルアルミニウム等の触媒を用いる。この反応ではエチレンがオリゴメリ化した - オレフィンの他、少量の固形ポリマーが副生し、反応器や配管等への閉塞の原因となり運転に多大な支障を来たことがある。

40

この固形ポリマー副生の対策により低い温度で反応を行う方法がある。しかしながらこのような低温反応では触媒活性が著しく低下する。また他の対策として触媒を均一系にする方法がある。例えば $ZrCl_4$ を遷移金属化合物として使用する場合、ヘテロ原子含有有機化合物を添加し均一系にする。ただし、均一系にするには、ベンゼン等の芳香族溶媒の使用が必要であるが、この芳香族溶媒と生成物の - オレフィンが反応し、アルキルベンゼンが副生し各 - オレフィンに混入し製品品質を悪化させていた。

【0003】

50

例えば、特許文献1には、Zr系遷移金属化合物にアセタール及びケタールを添加した遷移金属錯体に有機アルミニウムを加えた錯体触媒を用い、反応に芳香族溶媒を用いてエチレンのオリゴメリ化反応を行うことが記載されている。このような方法では、反応溶媒に芳香族溶媒を使用しているため芳香族溶媒と生成した $\alpha$ -オレフィンによるFriedel-Crafts反応が起こりアルキルベンゼンが多量副生する。

例えば、ベンゼンを溶媒に使用した場合に、アルキルベンゼンがC10以上の $\alpha$ -オレフィンに混入し、*o*-キシレンを反応溶媒に使用した場合、C12以上の $\alpha$ -オレフィンに混入し、製品品質を悪化させる。

#### 【0004】

特許文献2は、反応溶媒に非芳香族溶媒を使用するが、ZrCl<sub>4</sub>にアセタール及びケタールを添加し錯体を調製する際に芳香族溶媒を使用する。

10

この方法は、反応系に使用する芳香族系溶媒は少量であるが、この場合も少量使用する溶媒と $\alpha$ -オレフィンが反応しアルキルベンゼンが副生し、製品品質を悪化させる。

また、低温反応ほどポリマー副生を低減するには有利であるが、特許文献2で触媒系へ添加しているアセタール及びケタールは触媒活性が低く、触媒コストが高くなり、結果として製造コストが高くなる課題がある。

#### 【0005】

特許文献3は、ハロゲン化ジルコニウムにエステル、ケトン、エーテル、ニトリル、アミン、酸無水物、アミドやアルデヒド等の有機化合物を添加し大半のハロゲン化ジルコニウムを溶解させ、この触媒を用いてトルエン溶媒下でエチレンのオリゴメリ化反応を行うことを開示している。

20

ここで、不都合な固形ポリマーの生成を抑制するには触媒系を均一系にすることが記載されている。しかし、均一系にするためには、特にZrのハロゲン化物を使用する場合は、芳香族溶媒の使用が必要となる。

#### 【0006】

特許文献1にはエチレンのオリゴメリ化反応で副生したアルキルベンゼン類を除去する方法が開示されている。この方法では、溶媒に芳香族溶媒を使用するためにアルキルベンゼン類が副生するので、アルキルベンゼン類を含む $\alpha$ -オレフィン留分をさらに固体酸存在下でFriedel-Crafts反応させることにより、重質のアルキルベンゼンとし、蒸留塔で重質側に蒸留除去することでアルキルベンゼン類を除去する。しかし、この方法では装置が煩雑になり、しかもロスが多くなり製造コストが高くなる。

30

#### 【0007】

以上のように、エチレンのオリゴメリ化反応では、如何に固形ポリマーの副生を抑制するか、あるいは如何にアルキルベンゼンの副生を抑制するかが大きな課題となっている。そして、ポリマー副生を抑制し連続運転可能にするため、均一系触媒で比較的低温で反応できる触媒が求められていた。さらに有効留分の多い製品分布が得られる触媒が求められていた。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0008】

40

【特許文献1】特開平10-244162号公報

【特許文献2】特開平06-166638号公報

【特許文献3】特開平01-063532号公報

【特許文献4】WO2007107202号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

上記の課題に鑑み、本発明の目的は、線状 $\alpha$ -オレフィンを製造するときにポリマー副生及びアルキルベンゼン類の副生を抑制できる活性の高い錯体触媒を提供することである。

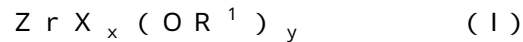
50

## 【課題を解決するための手段】

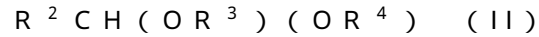
## 【0010】

本発明によれば、以下の錯体触媒及び線状 - オレフィンの製造方法が提供される。

1. 式 (I) で表わされる遷移金属化合物及び式 (II) で表わされるジエーテル系有機化合物からなる錯体触媒。

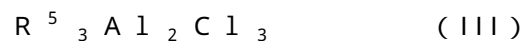


(式 (I) 中、X はハロゲン原子を示し、R<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を示し、x 及び y は 0 ~ 4 の整数であり、x + y = 4 である。)



(式 (II) 中、R<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を示し、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> はそれぞれ炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を示す。)

2. 前記錯体触媒がさらに、式 (III) で表わされるアルキルアルミニウム化合物、又は式 (III) で表わされるアルキルアルミニウム化合物及び式 (IV) で表わされるアルキルアルミニウム化合物の混合物を含む 1 に記載の錯体触媒。



(式 (III) 中、R<sup>5</sup> は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。)



(式 (IV) 中、R<sup>6</sup> は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。)

3. 前記式 (I) の X が塩素原子であり、R<sup>1</sup> が炭素数が 2 ~ 4 の炭化水素基である 1 又は 2 に記載の錯体触媒。

4. 前記式 (II) の R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> が、それぞれ炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基である 1 ~ 3 のいずれかに記載の錯体触媒。

5. 前記式 (III) のアルキルアルミニウム化合物がエチルアルミニウムセスキクロライドであり、前記式 (IV) のアルミニウム化合物がトリエチルアルミニウムである 2 ~ 4 のいずれかに記載の錯体触媒。

6. 前記式 (II) のジエーテル系有機化合物と前記式 (I) の遷移金属化合物のモル比 ((II) / (I)) が 1.0 より大きい 1 ~ 5 のいずれかに記載の錯体触媒。

7. 前記式 (III) のアルキルアルミニウム化合物及び前記式 (IV) のアルキルアルミニウム化合物の合計と前記式 (I) の遷移金属化合物のモル比 ((III) + (IV)) / (I) が 1 ~ 100 であり、前記式 (III) のアルキルアルミニウム化合物と前記式 (IV) のアルキルアルミニウム化合物のモル比 ((III) / (IV)) が 1 ~ 100 である 2 ~ 6 のいずれかに記載の錯体触媒。

8. 1 ~ 7 のいずれかに記載の錯体触媒を用いて、エチレンをオリゴメリ化反応する、線状 - オレフィンの製造方法。

9. 前記式 (III) 又は式 (III) 及び式 (IV) のアルキルアルミニウム化合物に添加する溶媒及び前記エチレンのオリゴメリ化反応に用いる溶媒が、飽和脂肪族炭化水素又はナフテン系炭化水素である 8 に記載の線状 - オレフィンの製造方法。

## 【発明の効果】

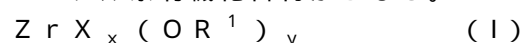
## 【0011】

本発明によれば、ポリマー副生及びアルキルベンゼン類の副生を抑制できる活性の高い錯体触媒及び線状 - オレフィンの製造方法を提供できる。本発明は従来の課題を解決でき、その工業的な意義は大きい。

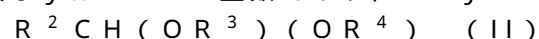
## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

本発明の錯体触媒は、式 (I) で表わされる遷移金属化合物及び式 (II) で表わされるジエーテル系有機化合物からなる。



(式 (I) 中、X はハロゲン原子を示し、R<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を示し、x 及び y は 0 ~ 4 の整数であり、x + y = 4 である。)



10

20

30

40

50

(式(II)中、 $R^2$ は炭素数1~6の炭化水素基を示し、 $R^3$ 及び $R^4$ は炭素数1~30の炭化水素基を示し、 $R^3$ 及び $R^4$ は同一であっても異なってもよい。)

## 【0013】

上記式(I)のXは、好ましくは塩素原子又は臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。yは好ましくは0である。

$R^1$ は好ましくは炭素数は1~6の炭化水素基であり、より好ましくは炭素数は2~4の炭化水素基である。

式(I)で表わされる遷移金属化合物としては、 $ZrCl_4$ 、 $Zr(OEt)_4$ 、 $Zr(OEt)_2Cl_2$ 、 $Zr(OPr)_4$ 、 $Zr(OPr)_2Cl_2$ 等が挙げられ、好ましくは $ZrCl_4$ 、 $Zr(OEt)_4$ 、 $Zr(OPr)_4$ である。

10

## 【0014】

上記式(II)の $R^2$ は、好ましくは炭素数2~3の炭化水素基である。 $R^3$ 及び $R^4$ は、好ましくはそれぞれ炭素数1~6の炭化水素基である。

式(II)で表わされるジエーテル系有機化合物として、1,1-ジメトキシプロパン、1,1-ジメトキシブタン、1,1-ジメトキシペンタン、1,1-ジメトキシヘキサン、1,1-ジメトキシヘプタン、1,1-ジメトキシオクタン、1,1-ジエトキシプロパン、1,1-ジエトキシブタン、1,1-ジエトキシペンタン、1,1-ジエトキシヘキサン、1,1-ジエトキシヘプタン、1,1-ジエトキシオクタン、1,1-ジプロポキシプロパン、1,1-ジプロポキシブタン、1,1-ジプロポキシペンタン、1,1-ジプロポキシヘキサン、1,1-ジプロポキシヘプタン、1,1-ジプロポキシオクタン、1,1-ジブトキシプロパン、1,1-ジブトキシブタン、1,1-ジペンチルオキシプロパン、1,1-ジペンチルオキシブタン、1,1-ジヘキシルオキシプロパン、1,1-ジヘキシルオキシブタン、ベンズアルデヒドジメチルアセタール等が挙げられる。

20

## 【0015】

尚、ジエーテル系有機化合物は単独で使用しても混合系で使用してもよい。

これらジエーテル系有機化合物を添加すると、触媒の活性が高まる。高活性であるので、より低い温度で反応ができ、このために固形ポリマー副生を抑制し、かつ高い製品純度をもつ線状-オレフィンを得ることができる。また、比較的有効留分の多い分布が得られる。

## 【0016】

30

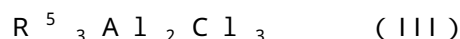
前記式(II)のジエーテル系有機化合物と前記式(I)の遷移金属化合物のモル比((II)/(I))は、好ましくは1.0より大きく、より好ましくは1より大きく10以下であり、さらに好ましくは1より大きく5以下であり、特に好ましくは1より大きく2以下である。((II)/(I))が1.0より大きいと、反応に芳香族化合物を溶媒として用いたときアルキルベンゼン類の副生を抑制できる。

((II)/(I))が10より大きいと、触媒活性が低下する恐れがある。1以下の場合、アルキルベンゼン類が副生し、製品中に混入する恐れがある。

## 【0017】

本発明の錯体触媒は、好ましくはさらに式(III)で表わされるアルキルアルミニウム化合物、又は式(III)で表わされるアルキルアルミニウム化合物及び式(IV)で表わされるアルキルアルミニウム化合物の混合物を含む。

40



(式(III)中、 $R^5$ は炭素数1~12の炭化水素基を示す。)



(式(IV)中、 $R^6$ は炭素数1~12の炭化水素基を示す。)

## 【0018】

上記式(III)の $R^5$ は好ましくは炭素数2~4の炭化水素基ある。

式(III)のアルキルアルミニウム化合物は好ましくはエチルアルミニウムセスキクロライドである。

上記式(IV)の $R^6$ は好ましくは炭素数2~4の炭化水素基ある。

50

式(IV)のアルキルアルミニウム化合物は好ましくはトリエチルアルミニウムである。

【0019】

上記式(III)のアルキルアルミニウム化合物と上記式(IV)のアルキルアルミニウム化合物を混合して用いるとき、モル比((III)/(IV))は、好ましくは1~100であり、好ましくは2~80、さらに好ましくは3~30である。

式(IV)のアルキルアルミニウム化合物の量が多すぎるとポリマー副生量が多くなり、オリゴマー収率が低下するばかりでなく、ポリマーによる反応器や配管等の閉塞の原因となり連続運転が困難となる恐れがある。

【0020】

上記式(III)のアルキルアルミニウム化合物及び上記式(IV)のアルキルアルミニウム化合物の合計と上記式(I)の遷移金属化合物のモル比(((III)+(IV))/(I))は、好ましくは1~100であり、より好ましくは2~80、さらに好ましくは3~30である。

((III)+(IV))/(I)が100より大きいと、触媒活性は頭打ちとなるばかりでなく、軽質分が多くなり特に1-ブテンの生成が多くなる恐れがある。また、1より小さいと触媒活性が低くなるばかりでなく重質分が多くなり、有効留分の得率が低下する恐れがある。

【0021】

上記のZr化合物、ジエーテル系有機化合物、アルキルアルミニウム化合物の種類又は使用する溶媒や、さらには各々の混合比により、生成物分布や触媒活性は異なる。生成物分布はシュルツ・フローリー分布となるが、モル比(((III)+(IV))/(I))やモル比(III)/(IV)を変えることにより生成物分布を変えることができる。これらモル比を最適化することにより、有効留分が多く、しかも高い触媒活性とすることができる。

【0022】

本発明の方法は、上記の錯体触媒を用いてエチレンをオリゴメリ化反応して線状-オレフィンを製造する。エチレンをオリゴメリ化した線状-オレフィンとは例えば1-ヘキセンや1-オクテン等である。

本発明の方法では、例えば、まず、式(I)の遷移金属化合物と式(II)のジエーテル系有機化合物を溶媒と混合して第1の触媒液を作製し、式(III)又は式(III)と式(IV)のアルキルアルミニウム化合物を溶媒と混合して第2の触媒液を作製し、次に、反応溶媒に、第1の触媒液と第2の触媒液、エチレンを添加して反応させる。

第1の触媒液を作製するとき、式(II)のジエーテル系有機化合物を、ベンゼン等の芳香族溶媒下で式(I)の遷移金属化合物に添加すると、黄色~褐色に着色し、遷移金属化合物にジエーテル系有機化合物が配位することが判る。

【0023】

本発明の方法では、第2の触媒液の溶媒及び反応溶媒として、非芳香族溶媒を使用することができる。非芳香族溶媒としては、脂肪族炭化水素、ナフテン系炭化水素溶媒等が挙げられる。好ましくは飽和脂肪族炭化水素又はナフテン系炭化水素である。

脂肪族炭化水素としては、ペンタン、ヘプタン、ノナン、ウンデカン等、ナフテン系炭化水素溶媒として、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の生成物-オレフィンと分離可能なものが挙げられる。

本発明の方法では、使用する芳香族溶媒を第1の触媒液に使用するものに限ることができるので、副生するアルキルベンゼン類の量を抑制できる。

【0024】

オリゴメリ化反応の反応条件は特に限定されず適宜設定できる。例えば、反応温度40~120、反応時間0.5~3時間、反応圧力0.5~5MPaである。

【実施例】

【0025】

実施例1

10

20

30

40

50

## (1) 触媒液Aの調製

乾燥窒素雰囲気下で攪拌子入りの100mlシュレンク管Aに四塩化ジルコニウム( $ZrCl_4$ ) 0.702g (3mM)及び乾燥o-キシレン45mlを入れた。

乾燥o-キシレン5mlにジエーテル系有機化合物として1,1-ジエトキシプロパン(1,1-DEP) 0.59g (4.5mM)を溶解させた溶液を、シュレンク管Bからシュレンク管Aに全量添加し、室温で攪拌した。数分後に溶液は黄色~褐色に変色し、1,1-DEPが $ZrCl_4$ に配位したことが確認できた。

このときシュレンク管Aには、 $ZrCl_4$  3mM、1,1-DEP 4.5mM及びo-キシレン50mlが含まれる。

【0026】

10

## (2) 触媒液Bの調製

乾燥窒素雰囲気下で100mlシュレンク管Cに乾燥シクロヘキサン48.5ml、トリエチルアルミニウム(TEA) 0.14ml (1mM)及びエチルアルミニウムセスククロライド(EASC) 1.36ml (6mM)を入れた。

【0027】

## (3) オリゴメリ化反応

攪拌機、熱電対付きの1Lオートクレーブに、乾燥シクロヘキサン300mlを添加し、触媒液A 1ml、触媒液B 2.14mlを添加した。反応に使用した触媒は、 $Zr$  0.06mM、1,1-DEP 0.09mM、EASC 0.257mM及びTEA 0.043mMであり、この時の触媒組成は $Al/Zr = 5$  (モル比)、 $EASC/TEA = 6$  (モル比)及び $1,1-DEP/Zr = 1.5$  (モル比)であった。触媒と溶媒の添加後、80℃に昇温し、80℃になった時点でエチレンの供給を開始してエチレン圧4MPaに昇圧し、反応を開始した。80℃、4MPaの条件下で攪拌を続行し、2時間反応を行った。2時間後、失活剤として、メタノール約30mlをオートクレーブに入れ、失活させた。80℃で約10分間攪拌後、攪拌を停止し室温まで降温した。室温まで降温後脱圧し、窒素で置換した。その後オートクレーブを開放し、内容物を抜き出し、反応器内及び攪拌翼へのポリマーの付着状況を観察した。

20

【0028】

また、抜き出した内容物にガスクロマトグラフィー(GC)内部標準液としてウンデカン $C_{11}$ を3.7g添加し、吸引ろ過により固形分をろ過した。ろ過後のろ液は下記の条件でGC分析を行い、収量及び生成物分布を求めた。

30

カラム：ウルトラII (25m x 0.2mm x 0.33 $\mu$ m)

キャリアーガス：He (1.1cc/min)

Inj. Temp. : 270

Det. Temp. : 270

Col. Temp. : 35 ~ 280 (0.5 ~ 1.5 /min)

【0029】

結果を以下に示す。

触媒活性：1800 (g/mM $\cdot$ Zr)

値：0.75

40

$C_4$ 生成：10.0 (wt%)

AB副生量/ $C_{14}$ ：1ppm以下

反応後の反応器及び攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

【0030】

尚、オリゴメリ化反応では芳香族化合物(溶媒)としてo-キシレンを使用した場合、 $C_{12}$ 以上の $\alpha$ -オレフィン中に各種アルキルベンゼンが混入するが、上記アルキルベンゼン副生量は $C_{14}$   $\alpha$ -オレフィン中に混入するアルキルベンゼン(AB)の量である。

【0031】

また、値は下記シュルツ・フローリー分布式の値であり、値が大きいと重質分が多くなり、値が小さいと軽質分が多くなる。

50

シュルツ・フローリー分布式  $M_p = P \times (P - 2) \times (1 - )^2 / (2 - )$   
 $M_p$  : 重量分率 (wt%)  $P$  : 重合度 (-) :  $K_p / ((K_p + K_{tr}) (-))$   
 $K_p$  : 成長反応速度定数 ( $m^3 / h \cdot kg - Cat$ )  $K_{tr}$  : 連鎖移動速度定数 ( $m^3 / h \cdot kg - Cat$ )

## 【0032】

## 実施例 2

触媒液 A のジエーテル系有機化合物を 1, 1 - ジメトキシヘプタン (1, 1 - DMH) とし、触媒液 A 中の添加量を 0.72 g (4.5 mM) とし、反応に使用した 1, 1 - DMH を 0.014 g (0.09 mM) とした以外は実施例 1 と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性 : 1500 (g / mM · Zr)

値 : 0.60

C4 生成 : 22.9 (wt%)

AB 副生量 / C14 : 1 ppm 以下

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

## 【0033】

## 実施例 3

触媒液 A のジエーテル系有機化合物を 1, 1 - ジメトキシプロパン (1, 1 - DMP) とし、触媒液 A 中の添加量を 0.47 g (4.5 mM) とし、反応に使用した 1, 1 - DMP を 0.009 g (0.09 mM) とした以外は実施例 1 と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性 : 1100 (g / mM · Zr)

値 : 0.65

C4 生成 : 18.1 (wt%)

AB 副生量 / C14 : 1 ppm 以下

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

## 【0034】

## 実施例 4

触媒液 A のジエーテル系有機化合物を 1, 1 - ジメトキシエタン (1, 1 - DME) とし、触媒液 A 中の添加量を 0.406 g (4.5 mM) とし、反応に使用した 1, 1 - DME を 0.008 g (0.09 mM) とした以外は実施例 1 と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性 : 1300 (g / mM · Zr)

値 : 0.70

C4 生成 : 13.5 (wt%)

アルキルベンゼン副生量 : 1 ppm 以下

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

## 【0035】

## 実施例 5

触媒液 A のジエーテル系有機化合物を 1, 1 - ジエトキシプロパン (1, 1 - DEP) とし、触媒液 A 中の添加量を 0.793 g (6 mM) とし、反応に使用した 1, 1 - DEP を 0.016 g (0.12 mM) とした以外は実施例 1 と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

1, 1 - DEP / Zr : 2.0 (モル比) であった。

触媒活性 : 1700 (g / mM · Zr)

値 : 0.70

C4 生成 : 13.5 (wt%)

アルキルベンゼン副生量 : 1 ppm 以下

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

## 【0036】

10

20

30

40

50

## 実施例 6

反応温度を 70 とした以外は実施例 1 と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性：1400 (g / mM · Zr)

値：0.70

C4 生成：13.5 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：1 ppm 以下

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

【0037】

## 実施例 7

反応温度を 90 とした以外は実施例 1 と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性：2370 (g / mM · Zr)

値：0.775

C4 生成：8.3 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：1 ppm 以下

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

【0038】

## 実施例 8

反応時の触媒液 B の添加量を 4.2 ml とし、Al / Zr = 10 (モル比) とした以外は実施例 1 と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性：3800 (g / mM · Zr)

値：0.65

C4 生成：18.1 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：1 ppm 以下

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

【0039】

## 実施例 9

触媒液 B を以下のように調製し、反応時の触媒液 B の添加量を 6.42 ml とした以外は実施例 1 と同様に反応を行い、評価した。

乾燥窒素雰囲気下で 100 ml シュレンク管 C に乾燥シクロヘキサン 48.58 ml、トリエチルアルミニウム (TEA) 0.23 ml (1.75 mM) 及びエチルアルミニウムセスキクロライド (EASC) 1.19 ml (5.25 mM) を入れ、触媒液 B とした。

この時使用した触媒組成は Al / Zr = 15 (モル比) 及び EASC / TEA = 3 (モル比) であった。

結果を以下に示す。

触媒活性：4300 (g / mM · Zr)

値：0.70

C4 生成：13.5 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：1 ppm 以下

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

【0040】

## 実施例 10

触媒液 B を以下のように調製し、反応時の触媒液 B の添加量を 4.28 ml とした以外は実施例 1 と同様に反応を行い、評価した。

乾燥窒素雰囲気下で 100 ml シュレンク管 C に乾燥シクロヘキサンを 48.42 ml 及びエチルアルミニウムセスキクロライド (EASC) 1.58 ml (7 mM) を入れ、触媒液 B とした。TEA は加えなかった。

この時使用した触媒組成は Al / Zr : 10 (モル比) であった。

10

20

30

40

50

結果を以下に示す。

触媒活性：2100 (g / mM · Zr)

値：0.60

C4生成：22.9 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：1 ppm以下

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

#### 【0041】

##### 実施例11

触媒液A中の1,1-DEPの添加量を0.39g(3mM)とし、反応に使用した1,1-DEPの添加量を0.06mMとした以外は実施例1と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

1,1-DEP / Zr = 1.0 (モル比)であった。

触媒活性：1700 (g / mM · Zr)

値：0.70

C4生成：13.5 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：80 ppm以下

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

#### 【0042】

##### 比較例1

触媒液A、触媒液B及び反応に使用する溶媒を全てo-キシレンとし、触媒液Aのジエーテル系有機化合物を2,2-ジメトキシプロパン(2,2-DMP)とし、触媒液A中の添加量を0.312g(3mM)とし、反応に使用した2,2-DMPを0.006g(0.06mM)とした以外は実施例1と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性：800 (g / mM · Zr)

値：0.50

C4生成：33.3 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：3% (30000 ppm)

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

#### 【0043】

##### 比較例2

触媒液Aに使用する溶媒をo-キシレンとし、触媒液B及び反応に使用する溶媒をシクロヘキサンとした以外は実施例11と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性：780 (g / mM · Zr)

値：0.50

C4生成：33.3 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：100 ppm

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

#### 【0044】

##### 比較例3

触媒液Aのジエーテル系有機化合物を2,2-ジエトキシプロパン(2,2-DEP)とし、触媒液A中の添加量を0.397g(3mM)とし、反応に使用した2,2-DEPを0.008g(0.06mM)とした以外は、実施例11と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性：700 (g / mM · Zr)

値：0.60

C4生成：22.9 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：120 ppm

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

#### 【0045】

10

20

30

40

50

## 比較例 4

触媒液 A のジエーテル系有機化合物をジメトキシメタン (DMM) とし、触媒液 A 中の添加量を 0.228 g (3 mM) とし、反応に使用した DMM を 0.005 g (0.06 mM) とした以外は、実施例 11 と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性：400 (g / mM · Zr)

値：0.60

C4 生成：22.9 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：200 ppm

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

【0046】

10

## 比較例 5

触媒液 A のジエーテル系有機化合物を 1,1-ジメトキシオクタン (1,1-DMO) とし、触媒液 A 中の添加量を 0.523 g (3 mM) とし、反応に使用した 1,1-DMO を 0.011 g (0.06 mM) とした以外は、実施例 11 と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性：100 (g / mM · Zr)

値：0.625

C4 生成：20.5 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：750 ppm

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

20

【0047】

## 比較例 6

触媒液 A のジエーテル系有機化合物を 1,2-ジメトキシプロパン (1,2-DMP) とし、触媒液 A 中の添加量を 0.312 g (3 mM) とし、反応に使用した 1,2-DMP を 0.006 g (0.06 mM) とした以外は、実施例 11 と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性：20 (g / mM · Zr)

値：0.50

C4 生成：33.3 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：1200 ppm

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

30

【0048】

## 比較例 7

触媒液 A のジエーテル系有機化合物を 2,2-ジメトキシプロパン (2,2-DMP) とし、触媒液 A 中の添加量を 0.469 g (4.5 mM) とし、反応に使用した 2,2-DMP を 0.009 g (0.09 mM) とした以外は、実施例 11 と同様に反応を行い、評価した。結果を以下に示す。

触媒活性：700 (g / mM · Zr)

値：0.625

C4 生成：20.5 (wt%)

アルキルベンゼン副生量：1 以下

反応後の反応器、攪拌翼へのポリマー付着は見られなかった。

40

【0049】

【表 1】

	実施例										比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7
触媒液 A																		
ZrCl <sub>4</sub>	(mM)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
1, 1-DEP	(mM)	0.09	-	-	0.12	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.06	-	-	-	-	-	-	-
1, 1-DMH	(mM)	-	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1, 1-DMP	(mM)	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1, 1-DME	(mM)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2, 2-DMP	(mM)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.06	-	-	-	-	0.09
2, 2-DEP	(mM)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-
DMM	(mM)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-
1, 1-DMO	(mM)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-
1, 2-DMP	(mM)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
溶媒	(mL)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
触媒液 B																		
EASC	(mM)	0.257	0.257	0.257	0.257	0.257	0.257	0.514	0.674	0.599	0.257	0.257	0.257	0.257	0.257	0.257	0.257	0.257
TEA	(mM)	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.086	0.225	-	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043
溶媒	(mL)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応条件 & 結果	(mL)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	4.2	6.2	4.1	2.1	-	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
溶媒	(mL)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	300	-	-	-	-	-	-
溶媒	(mL)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	-	300	300	300	300	300	300
触媒組成比	(mol/mol)	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
EASC/TEA	(mol/mol)	6	6	6	6	6	6	6	3	∞	6	6	6	6	6	6	6	6
Al/Zr	(mol/mol)	5	5	5	5	5	5	10	15	10	5	5	5	5	5	5	5	5
反応温度	(°C)	80	80	80	80	80	90	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
反応圧力	(Mpa)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
触媒活性	g/mM/Zr	1800	1500	1100	1300	1700	1400	3500	4300	2100	1700	800	780	700	400	100	20	700
α値	(-)	0.750	0.600	0.650	0.700	0.700	0.700	0.650	0.700	0.600	0.700	0.500	0.500	0.600	0.600	0.625	0.500	0.625
C4	(wt%)	10	22.9	18.1	13.5	13.5	13.5	8.3	18.1	13.5	22.9	33.3	33.3	22.9	22.9	20.5	33.3	20.5
A/B/C14	wtppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	80以下	30000	100	120	200	750	1200	1以下

上記の実施例及び比較例から以下のことが分かる。

[ジエーテル系有機化合物種の効果]

Zr化合物に $R^2CH(OR^3)(OR^4)$ 構造をもつジエーテル系有機化合物を混合することにより、均一系の錯体を合成でき、この錯体を使用すると、有効留分が多く、しかも比較的低温の反応でも高い活性を得るとともに固形ポリマーの副生を抑制できる。

ジエーテル系配位子でも(2, 2-体や1, 2-体等)を使用すると、軽質分の多い分布となるばかりでなく、触媒活性も低くなる(比較例1~比較例5)。また、1, 1-体でも長鎖のジエーテル体を使用すると、活性は低いものとなる。

【0051】

[ジエーテル系有機化合物量の効果]

ジエーテル系有機化合物を添加し、均一系錯体触媒を得るには一般的に芳香族溶媒が使用されるが、この場合に生成 - オレフィンと芳香族溶媒が反応しアルキルベンゼンが副生し、製品品質を悪化させる。

この際、ジエーテル系有機化合物を所定量以上(Zr化合物1モルに対し、1.0モルより大きい添加量)使用し、芳香族溶媒の使用量を低減する(触媒液Bと反応溶媒に非芳香族系溶媒使用)ことにより、アルキルベンゼンの副生を抑制できる。

例えば全ての溶媒を芳香族溶媒を使用し、ジエーテル系有機化合物/Zr化合物のモル比を1にし、反応を行うと、アルキルベンゼンが副生し、例えばC14留分中にアルキルベンゼンは3%(30000ppm)混入する(比較例1)。芳香族溶媒を極力低減しても、ジエーテル系有機化合物/Zr化合物のモル比を1にすると、C14留分中のアルキルベンゼンは数十~数千ppm混入する(実施例11、比較例4, 5)。

このモル比(ジエーテル系有機化合物/Zr化合物)を1より大きい比にすると、アルキルベンゼンの副生を完全に抑制することができる。これはジエーテル系有機化合物がFriedel-Craft反応を抑制しているものと考えられる。

【0052】

[触媒組成の効果]

Zr化合物に $R^2CH(OR^3)(OR^4)$ 構造をもつジエーテル系有機化合物を混合すると、従来技術の触媒系に添加する有機化合物に比べてアルキルアルミニウム/遷移金属化合物比(A1/Zr比)の増加及び2種の有機アルミニウム比((EASC)/TEA比)の低減が可能で、この為に高い触媒活性を得ることができる。

また、A1/Zr比や2種のアルキルアルミニウムEASC/TEA比を変えることにより、所望の生成物分布を得ることができる(実施例1と実施例8, 9)。

このように需要に応じた製品を得ることができ、工業的な意義は大きい。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の錯体触媒及びこれを用いた線状 - オレフィンの製造方法は、コモノマー、可塑剤用アルコール原料や界面活性剤原料等に使用される線状 - オレフィンの製造に使用できる。

10

20

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-244162(JP,A)  
国際公開第01/019513(WO,A1)  
特表2001-527133(JP,A)  
特開平06-166638(JP,A)  
特開平10-218800(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74  
C07C 2/22  
C07C 11/02  
C07B 61/00