

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4113992号

(P4113992)

(45) 発行日 平成20年7月9日 (2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月25日 (2008.4.25)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 C 2/30 (2006.01)	C O 7 C 2/30
B O 1 J 31/14 (2006.01)	B O 1 J 31/14 X
C O 7 C 11/08 (2006.01)	C O 7 C 11/08
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 19 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-106955	(73) 特許権者	591007826
(22) 出願日	平成9年4月24日 (1997.4.24)		イエフベ
(65) 公開番号	特開平10-45636		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(43) 公開日	平成10年2月17日 (1998.2.17)		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
審査請求日	平成16年4月21日 (2004.4.21)		ワーブレオ 1 エ 4
(31) 優先権主張番号	9605400	(73) 特許権者	597057911
(32) 優先日	平成8年4月26日 (1996.4.26)		サウディ ベーシック インダストリーズ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		コーポレーション
			サウジアラビア国 リヤド 1 1 4 2 2 ダ
			バーブ ストリート ピー オー ボック
			ス 5 1 0 1
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100024418
			弁理士 岸本 守一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第四アンモニウム塩をベースとする添加剤を用いるエチレンの1-ブテンへの改良転換方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンの1-ブテンへの転換方法であって、反応容器内において、少なくとも1つのチタン酸アルキルと式 $A1R_3$ または $A1R_2H$ (式中、残基Rの各々は炭化水素基である) の少なくとも1つのアルミニウム化合物との相互作用から生じる触媒溶液にエチレンを接触させる方法において、該方法が第四アンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1つの添加剤の存在下に行われることを特徴とする、エチレンの1-ブテンへの転換方法。

【請求項 2】

触媒溶液が、少なくとも1つのチタン酸アルキルおよび少なくとも1つのエーテルの予め形成された混合物と、式 $A1R_3$ または $A1R_2H$ (式中、残基Rの各々は炭化水素基である) の少なくとも1つのアルミニウム化合物との相互作用から生じることを特徴とする、請求項1による方法。

【請求項 3】

触媒溶液中のチタン濃度が1リットル当たり $10^{-4} \sim 0.5$ モルであることを特徴とする、請求項1または2による方法。

【請求項 4】

アルミニウム化合物とチタン化合物とのモル比が1:1~20:1であることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項による方法。

【請求項 5】

10

20

エーテルとチタン化合物とのモル比（エーテル／チタン化合物）が10以下であることを特徴とする、請求項2～4のいずれか1項による方法。

【請求項6】

アルミニウム化合物が AlR_3 であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項による方法。

【請求項7】

第四アンモニウム塩が、ハロゲン化第四アンモニウムおよび水酸化第四アンモニウムからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項による方法。

【請求項8】

添加剤が、臭化第四アンモニウムからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項による方法。

10

【請求項9】

第四アンモニウム塩が、同一または異なり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、およびアルキル基置換シクロアルキルおよびアルキル基置換アリールからなる群から選ばれた炭素原子数1～30の炭化水素基を有することを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項による方法。

【請求項10】

添加剤が、炭化水素、二量化の生成物、1つまたは複数の反応副生成物およびそれらの混合物からなる群から選ばれる炭化水素媒質中の溶液状で使用されることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項による方法。

20

【請求項11】

添加剤が正味状態で使用されることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項による方法。

【請求項12】

転換を行う前に、添加剤が反応容器の内壁の不動態化処理を行うために該容器内に導入されることを特徴とする、請求項1～11のいずれか1項による方法。

【請求項13】

添加剤が転換反応の進行中に導入され、方法が連続的であることを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項による方法。

【請求項14】

30

方法が不連続的であり、添加剤が触媒溶液と共に反応容器内に導入されることを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項による方法。

【請求項15】

添加剤が触媒溶液とは独立して導入されることを特徴とする、請求項1～14のいずれか1項による方法。

【請求項16】

転換反応中に使用される第四アンモニウム塩量が、生成された1-ブテンに対して1重量ppm～5重量%であることを特徴とする、請求項1～15のいずれか1項による方法。

【請求項17】

転換反応中に使用される第四アンモニウム塩量が、生成された1-ブテンに対して20重量ppm～5000重量ppmであることを特徴とする、請求項1～16のいずれか1項による方法。

40

【請求項18】

方法が、温度20～150℃、圧力0.5～8MPaで行われることを特徴とする、請求項1～17のいずれか1項による方法。

【請求項19】

添加剤が、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化トリメチルセチルアンモニウム、臭化トリメチルセチルアンモニウム、塩化ジメチルジラウリルアンモニウム、塩化メチルトリオクチルアンモニウム、塩化メチルトリデシルアンモニウムおよび塩化ベンジルジメチルセチルアンモニウムからなる群から選ばれることを特徴

50

とする、請求項1～18のいずれか1項による方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明の対象は、第四アンモニウム塩をベースとする添加剤を用いることによる、エチレンの二量化による1-ブテンの改良合成方法である。

【0002】

【従来の技術】

チタン酸アルキルおよびエーテルの予め形成された混合物と、米国特許US 4 532 370 およびUS 4 615 998に記載されている、式 AlR_3 または AlR_2H のアルミニウム化合物との相互作用により得られる均一触媒を用いる、エチレンの1-ブテンへの二量化方法においては、少量の固体ポリマーが形成され、該ポリマーは、反応器および熱交換器管の表面に堆積する。該ポリマーは、伝熱を減少させかつ該ポリマーを除去するための頻繁な運転停止を反応器に要するので、この方法における良好な運転に対して非常な妨げとなる。

【0003】

【発明の構成】

今や、二量化反応が、第四アンモニウム塩で構成される添加剤の存在下に行われる場合、副生成物である固体ポリマーの量が低減されて、その粘着力が反応器および熱交換器の内壁において著しく低下することが見出された。

【0004】

従って、本発明は、エチレンの1-ブテンへの改良転換方法を対象とし、該方法において、反応容器内で、第四アンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1つの添加剤の存在下、少なくとも1つのチタン酸アルキルと、式 AlR_3 または AlR_2H （式中、残基Rの各々は炭化水素基である）のアルミニウム化合物との相互作用により得られる触媒溶液にエチレンを接触させる。

【0005】

触媒溶液の成分は米国特許US 4 532 370およびUS 4 615 998に記載されており、その教示は本明細書に含まれている。

【0006】

本発明において使用されるチタン酸アルキルは、一般式 $Ti(OR')_4$ （式中、 R' は好ましくは炭素原子数2～8を有する直鎖状または分枝状アルキル基である）に一致する。例えば、チタン酸テトラエチル、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラ-n-ブチルおよびチタン酸テトラ-エチル-2-ヘキシルが挙げられる。

【0007】

特に有利には、触媒溶液は、少なくとも1つのチタン酸アルキルおよび少なくとも1つのエーテルの予め形成された混合物と、上記で定義された少なくとも1つのアルミニウム化合物との相互作用から生じる。エーテルを追加することによって、転換の際に形成されるポリマー量を低減することが可能になることが認められた。

【0008】

使用可能なエーテルは、モノエーテルまたはポリエーテルである。例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチル-t-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジヒドロピランおよびエチレングリコールジメチルエーテルが使用できる。好ましいエーテルは、テトラヒドロフランおよび／または1,4-ジオキサンである。それらは、単独または混合物状で使用される。

【0009】

前記エーテルは、チタン化合物1モル当リエーテルのモルでのモル比0～10、有利には0.1～10または0.5～10、好ましくは1～5、より詳しくは2～4で使用される。エーテルがチタン上で錯形成を行って、従ってそれにより該チタンが6配位されることを可能にすることが考えられる。チタン1モル当リエーテル10モル以上、例えば20モル以上の比においてエーテルが使用される場合、あるいは該エーテルが反応の溶媒として

10

20

30

40

50

使用される場合、反応が著しく緩慢になり、またその選択性があまり良好でなくなり、さらにある場合においては、反応が全く生じないことが認められる。

【0010】

触媒を調製するために使用される前記アルミニウム化合物は、一般式 AlR_3 または AlR_2H (式中、Rは炭素原子数2～6を有する炭化水素基、好ましくはアルキル基である) により表される。化合物 AlR_3 が好ましい。例として、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリヘキシルアルミニウムが挙げられる。

【0011】

触媒成分は、好ましくはエチレンの存在下に炭化水素中および／または二量化で生成された1-ブテン中および／または1つまたは複数の反応副生成物、たとえばヘキセン中で接触に付されてよい。アルミニウム化合物とチタン化合物とのモル比は約1:1～20:1、好ましくは約2:1～5:1である。従って、調製された溶液中のチタン濃度は、有利には1リットル当たり 10^{-4} ～0.5モル、好ましくは1リットル当たり 2×10^{-3} ～0.1モルである。

10

【0012】

触媒の調製が行われる温度は、通常-10～+80℃、好ましくは-10～+45℃である。エチレンが媒質中に存在する場合には、その量は、好ましくは、検討される温度および1バールまたはそれ以上の選ばれた圧力での溶液の飽和量に一致するものである。従って、得られた触媒溶液は、そのまま使用されてもよいし、あるいは該溶液は反応生成物を添加することにより希釈されてもよい。

20

【0013】

本発明により使用される第四アンモニウム塩は、一般式 $[(R_1R_2R_3R_4)N^+]X^-$ (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、同一または異なり、炭素原子数1～30を有する炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、およびアルキル基置換シクロアルキルまたはアルキル基置換アリールであり、Xは一価のアニオン、例えばハロゲン原子または水酸基である) に一致する。例として、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化トリメチルセチルアンモニウム、臭化トリメチルセチルアンモニウム、塩化ジメチルジラウリルアンモニウム、塩化メチルトリオクチルアンモニウム、塩化メチルトリデシルアンモニウム、塩化ベンジルジメチルセチルアンモニウムが挙げられる。臭化物は好ましい塩である。第四アンモニウム塩は、そのまま、あるいは炭化水素および／または二量化から生成された1-ブテンおよび／または1つまたは複数の反応副生成物、例えばヘキセンからなる群から選ばれる炭化水素媒質中での溶液形態で使用されてよい。

30

【0014】

連続方法あるいは不連続方法であっても、純粋すなわち正味のまたは溶液状の第四アンモニウム塩は、エチレンの二量化反応を行う前に導入されてよい。例えば該塩は、反応の開始に先立って反応容器の内壁の不動態化処理を行うために使用されてよい。該容器の内壁は、金属(金属、鋼、合金等)製であり、かつ保護被覆処理(研磨、ガラス化等)を受けていたものであってよく、あるいは陽極保護被覆に付されていたものであってよい。

40

【0015】

不動態化は、周知のあらゆる技術によって行われる。

【0016】

有利には、容器を炭化水素媒質中の添加剤の溶液20重量ppm～5重量%で満たす。接触条件は、好ましくは攪拌下に10分～10時間、好ましくは30分～3時間、溶媒の沸騰温度より低い温度、一般に20～100℃、好ましくは30～80℃に維持される。次いで溶液は一般には排出される。

【0017】

純粋すなわち正味のまたは溶液状の第四アンモニウム塩もまた、例えばチタン酸塩溶液との混合物状で、好ましくは触媒流とは独立した(別個の)流形態で反応の進行中に連続的

50

にまたは不連続的に導入されてもよい。事前の反応容器の不動態化処理と、その後の反応の進行中における連続的または不連続的注入とを組み合わせることは有利である。

【0018】

二量化反応の間に使用される第四アンモニウム塩量は、生成された1-ブテンに対して1重量ppm～5重量%、有利には1ppm～1%、好ましくは20重量ppm～5000重量ppmである。該量は、反応の間（連続方法）に、あるいは反応前の容器内（不連続方法）に導入されてよい。

【0019】

エチレンの二量化反応は、温度20～150℃、好ましくは20～70℃、より好ましくは40～70℃で行われてよい。圧力は、好ましくは0.5～8MPaである。

10

【0020】

不連続方法での二量化接触反応の実施の形態においては、通常の攪拌装置および通常の冷却装置を備える反応器（反応容器）内に、触媒溶液と共に添加剤、例えば上述のように調製された触媒溶液の選ばれた量とこれとは独立に第四アンモニウム塩溶液の選ばれた量とを導入し、その直後にエチレンにより加圧して、温度を所望の値に調整する。生成された液体の全体量が反応器をほとんど完全に満たすまで、一定圧力のエチレンを反応器に供給する。反応後、例えば水、アンモニアまたはアミンの注入により触媒を破壊し、次いで抜き取って、反応生成物と場合によって用いる溶媒とに分離する。

【0021】

連続操作の場合、有利には第四アンモニウム塩溶液の選ばれた量による反応器の内壁の不動態化から各操作を開始してよい。該溶液を抜き取った後に、有利には反応器を炭化水素で洗浄した後に、触媒溶液は、第四アンモニウム塩溶液と同時にかつエチレンと同時に連続的に注入される。温度および圧力は、通常のあらゆる調節装置を用いて一定に維持される。反応器の流出物は、蒸留塔装置内に搬送され、該装置により、一方では、エチレンから1-ブテンを分離することが可能になり、該エチレンは反応器に再送され、他方では、副生成物であるヘキセンとオクテンとを分離することが可能になる。該副生成物の一部は、触媒調製区域内に再送されてよい。触媒、重質副生成物および添加剤を含む塔底部は焼却されてもよい。あるいは回収された触媒は再利用される。

20

【0022】

【発明の実施の形態】

次の実施例は、本発明を例証するが、その範囲を限定するものではない。

30

【0023】

[実施例1～実施例4]

エチレンの1-ブテンへの二量化における副生成物であるポリマーの内壁における形成およびその粘着力に関する第四アンモニウム塩の抑制効果を測定するために一連のテストを行った。ポリマーは反応熱の除去に不可欠である伝熱を制限するのでポリマー生産の影響は、反応器および熱交換器管の内壁の機能を低下させるものとして非常に重大なものである。この悪影響は、ポリマーに転換されたエチレン量が1-ブテンに二量化されたエチレン量と比較して非常に少量である場合においても認められた。

【0024】

容量250mlのステンレス鋼製グリニャール(Grignard)型オートクレーブをエチレンの二量化反応を行うために用いた。該オートクレーブは水の流通による温度調節を可能にする二重ジャケットと攪拌用磁性棒とを備えた。

40

【0025】

各実施例において、温度25℃で常圧下にエチレンの反応器内にヘプタン25ml、ヘプタン19.5ml中のトリエチルアルミニウム0.5mlの溶液9.8ml（すなわち1.77ミリモル）、ヘプタン中のチタン酸テトラ-n-ブチルの10容量%溶液2ml（すなわち0.59ミリモル）および第四アンモニウム塩添加剤のテストにより変動する量を連続的に導入して触媒を調製した。相互作用の2分後、温度を70℃に上昇させ、エチレンの圧力を2MPaに上昇させた。

50

【0026】

(正常状態に戻した)エチレンガス約100リットルを消費した際に、二量化反応を水2mlの注入により停止させた。次いで反応器を減圧して、ガスを計数化して、該ガスを分析するためにガス定量計内に回収した。反応器の開放後、該反応器の液体および固体内容物を回収して、触媒残渣を再溶解させるために10%の硫酸水溶液20mlで該内容物を洗浄した。残留固体ポリマーを濾過し、乾燥炉で一晩110℃で乾燥させて、次いで重さを計った。

【0027】

テストの結果を表1に示した。該表では、各テストについて、添加剤の種類、生成された1-ブテンに対してppmで表示されて使用される添加剤量、毎時消費されたエチレンのモル数により表示される触媒活性度、転換されたエチレンに対する形成されたポリマーのppm量および該ポリマーの物理的外観を記載した。

10

【0028】

実施例1は、添加剤の不存在下での比較例であり、本発明の一部を成すものではない。実施例2～4は本発明の一部を成すものである。比較により、第四アンモニウム塩からなる添加剤を使用することは、一方では非常に低減したポリマー形成量に関して、他方では内壁におけるそのより弱い粘着力に関して、完全に有益な効果を有し、このことにより、該ポリマーの除去が容易になることは明らかであった。

【0029】

【表1】

20

実施例番号	添加剤	添加剤／ 1-ブテン (ppm)	活性度 (C ₂ モル/時)	ポリマー (ppm)	外観
1	無	0	6.0	2330	(a)
2	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ Cl ⁻	330	4.1	1450	(b)
3	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ Br ⁻	400	4.2	430	(b)
4	[(CH ₃) ₃ (C ₁₆ H ₃₃)] N ⁺ Br ⁻	850	4.0	230	(b)

- (a) 内壁に非常に強く付着したポリマー
 (b) 非常に弱い粘着力の細粒状ポリマー

フロントページの続き

(74)代理人 100079038

弁理士 渡邊 彰

(74)代理人 100083149

弁理士 日比 紀彦

(72)発明者 ドミニク コムルー

フランス国 ムードン リュ アベル ヴァシェ 32

(72)発明者 イーヴ ショーヴァン

フランス国 ル バック アヴニユー デュ ジェネラル ルクレール 64

(72)発明者 フランソワ ユーグ

フランス国 ヴェルネゾン シャルリ シュマン デュ クロ シャラン 10

(72)発明者 イーヴ グレーズ

フランス国 サン サンフォリヤン ドゾン レジダース ボワ ドゾン (番地なし)

審査官 品川 陽子

(56)参考文献 特開昭60-094923 (JP, A)

特表平08-501800 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 2/30

B01J 31/14

C07C 11/08

C07B 61/00

C10G 50/00

CA(STN)