



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

80891

C (17) Patenti on jätetty
Patentregisterint 10 08 1990

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 08F 4/14, 6/08, 10/14, C 10M 107/10, 177/00

- | | |
|---|----------|
| (21) Patenttihakemus - Patentansökning | 874999 |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag | 12.11.87 |
| (24) Alkuperäisyys - Löpdag | 12.11.87 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig | 13.05.89 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 30.04.90 |

(71) Hakija - Sökande

1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Nissfolk, Fredrik, Heinäpolku 8 B 4, 06450 Porvoo, (FI)
2. Roni, Salla, Näsintie 25 C 31, 06100 Porvoo, (FI)
3. Koskimies, Salme, Palopirtintie 17 B 7, 00930 Helsinki, (FI)
4. Idelmann, Peter, Talvikkitie 24 C 19, 01300 Vantaa, (FI)
5. Nurminen, Matti, Teerentie 7, 06100 Porvoo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä poly- α -olefiinityypisen voiteluaineen valmistamiseksi
Förfarande för framställning av smörjmedel av poly- α -olefintyp

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4263467 (C 07 C 2/08), US A 4213001 (C 07 C 3/18), US A 4017548 (C 07 F 5/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Valmistettaessa voiteluaineita oligomeroimalla α -olefiineja BF_3 :n katalyytin ja alkoholi- tai karboksyylihappokatalyytin avulla voidaan käytetty katalyyttikompleksi ottaa talteen tislamalla ja käyttää uudelleen katalyyttina samanlaisessa oligomeroinnissa.

Vid framställning av smörjämnen genom oligomerisering av α -olefiner med hjälp av en BF_3 -katalyt och en alkohol- eller karboxylsyrakatalyt kan det användas katalytkomplexet återvinnas genom destillering och återvändas som katalysator vid en likadan oligomerisation.

1 Menetelmä poly- α -olefiinityyppisen voitelu-
aineen valmistamiseksi
Förfarande för framställning av smörjmedel av
poly- α -olefintyp

5

Keksinnön kohteena on menetelmä poly- α -olefiinityyppisen voiteluaineen valmistamiseksi, oligomeroimalla olefiineja BF_3 -kokatalyyttikompleksin avulla.

10

Tunnetut poly- α -olefiinityyppisen voiteluaineen valmistusmenetelmät käsittävät yleensä seuraavat vaiheet: lähtöaineolefiinin oligomerointi, katalyyttijäämien poisto, tuotteen fraktiotislaus ja hydraus. Tavallisimmin käytetyt oligomerointikatalyytit ovat ns. Friedel-Crafts-tyyppisiä, lähinnä booritrifluoridi, jonka lisänä ns. kokatalyyttina tai promoottorina käytetään erilaisia alkoholeja (ks. esim. patenttijulkaisut US 3 780 128, US 4 032 591, US 4 376 222, US 4 409 415 ja US 4 587 368) tai alumiinihalogenidit (ks. esim. patenttijulkaisut US 2 559 984, US 3 637 503 ja US 3 652 706).

20

Mainituista katalyyteistä erikoisesti booritrifluoridi, johtuen fluoriyhdisteiden voimakkaasta myrkyllisyydestä aiheuttaa huomattavia katalyyttijäämien poisto- ja jätteenkäsittelyongelmia ja aiheuttaa siten huomattavia taloudellisia kustannuksia.

25

Tunnetut katalyyttijäämien poistoon käytetyt menetelmät käsittävät lähinnä oligomerointiseoksen pesun väkevällä NaOH -vesiliuoksella ja fluoriyhdisteiden saostuksen kiinteinä epäorgaanisina suoloina.

30 Lisäksi on kehitetty menetelmiä BF_3 -katalyytin kierrättämiseksi joko sitomalla se kiinteään kokatalyyttiin (piidioksidi), jolloin oligomerointituotteeseen jää ainoastaan siihen liukeneva osa BF_3 :a, jonka erottaminen tuotteesta tehdään alipaineessa toimivalla täytekappalekolonnilla (US 4 263 467). Voidaan myös suorittaa nestefaasierotus BF_3 -alkoholi-katalyyttikompleksin ja oligomeerituotteen välillä.

35

1 Molempien em. tekniikkojen hyödyntäminen johtaa kuitenkin sellaisen BF_3 -kokatalyyttisysteemin ($\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$ tai BF_3 -alkoholi) käyttöön, joka ei mahdollista optimaalista oligomeroititulosista ja aiheuttaa ongelmia korkealaatuisen tuotteen valmistuksessa.

5 Tämä keksintö koskee menetelmää poly- α -olefiinityyppisen voiteluaineen valmistamiseksi, joka on tunnettu siitä, että BF_3 -kokatalyyttikompleksi erotetaan oligomeroitituotteesta tislaamalla ja tätä erotettua kompleksia käytetään uudelleen katalyyttinä samanlaisessa oligomerointi-
10 reaktiossa.

Tällä menetelmällä päästään huomattaviin säästöihin sekä katalyytin kokonaiskulutuksessa että jäämien poistokustannusten osalta. Lisäksi on huomattava, että kokonaisreaktioaika lyhenee verrattuna normaaliin
15 panosprosessiin, koska kierrätetty katalyytti on jo kompleksin muodossa ja voi heti käynnistää reaktion.

Oleellista keksinnön kannalta on siis, että tislaamalla kierrätettyä BF_3 -kompleksia voidaan käyttää sellaisenaan tai pienen BF_3 -lisäyksen
20 jälkeen uudelleen oligomeroitinkatalyyttinä ilman että lopputuotteen laatu oleellisesti muuttuu. Huomattava on myös, että kierrätystä voidaan jatkaa lukemattomia kertoja mahdollistaen katalyytin maksimaalisen käytön.

25 Lisäksi keksintö koskee erityisesti niitä menetelmiä, joissa BF_3 -katalyyttikompleksi erotetaan oligomeroitituotteesta tislaamalla, mieluummin alhaisessa, n. 0,1-3 mbar:n paineessa ja alhaisessa, n. 20-100°C:n lämpötilassa. Erotustehokkuuden parantamiseksi on suositeltavaa käyttää tislauskolonnia.

30 Kokatalyyttinä käytetään BF_3 :n kanssa stabiilin suhteellisen alhaalla kiehuvan kompleksin muodostavia yhdisteitä, kuten C_1 - C_{15} -alkoholit tai polyolit, sekä C_1 - C_7 -karboksyylihapot. Erityisen sopivia kokatalyyttejä ovat C_1 - C_{10} -alkoholit.

35 Lähtöaineolefiinina käytetään joko suoraketjuisia tai haaroittuneita C_4 - C_{20} -olefiineja, mieluummin kuitenkin suoraketjuisia olefiineja,

1 joissa kaksoissidos sijaitsee 1-asemassa ja ketjuosan pituus on 8-12 hiiliatomia, tai tällaisten olefiinien seoksia.

Keksintö soveltuu käytettäväksi poly- α -olefiinityyppisten voitelu-
5 aineiden valmistuksessa joko panos- tai jatkuvatoimisella prosessilla.

Keksintöä voidaan tarkemmin kuvata seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkit 1-5

10

Reaktio suoritettiin 2 l:n Parr-autoklaavissa, joka on varustettu sekoit-
timella ja sisäisellä lämmitys/jäähdytyskierukalla. Reaktoriin punnit-
tiin 1-dekeeni ja n-butanoli tai tislattu katalyyttikompleksi. Reakto-
rista poistettiin ilma vakuumin ja N_2 -huuhtelun avulla. Lämpötila nos-
15 tettiin $30^\circ C$:een ja BF_3 -kaasua syötettiin vakionopeudella BF_3 -BuOH-komp-
leksin muodostamisessa tarvittava määrä. Oligomerointi suoritettiin
 BF_3 -atmosfäärissä ja lopetettiin syöttämällä tyypeä n. 30 min. ajan.
Katalyyttikompleksi tislattiin panostislauksena käyttäen apuna

Vigreux-kolonnia paineessa 0,1-3 mbar ja pohjan lämpötilassa $20-100^\circ C$.

20

Tislauskolonnin huipun lämpötila oli keräyksen aikana $40...70^\circ C$. Tisle
säilytettiin N_2 -atmosfäärissä ja huoneenlämpötilassa ennen käyttöä.
Oligomerointituotteesta poistettiin BF_3 -jäämät pesemällä 5 % NaOH-vesi-
liuoksella, ja alhaisessa lämpötilassa kiehuva monomeeri (1-dekeeni)
sekä osa dimeeristä poistettiin tislaamalla. Lopputuote hydrattiin

25

Raney-Ni-katalyytin avulla. Kokeet 1-5 on suoritettu peräkkäin siten,
että edellisestä kokeesta saatu katalyyttitisle käytettiin sellaisenaan
oligomerointikatalyyttinä seuraavassa kokeessa pienen BF_3 -lisäyksen
jälkeen. Tuoteominaisuudet, jotka esitetään taulukossa 1, on määritetty
käyttäen standardimenetelmiä.

30

35

1 TAULUKKO 1
Esimerkit 1-5

5	Esimerkki	1	2	3	4	5
<u>Koeolosuhteet:</u>						
	Katalyytti: n-BuOH/g	71,8 c)				
10	BF ₃ *n-BuOH/g a)		94	85	73	62
	BF ₃ -syöttöaika/min b)	32	3	3	3	4
	Reaktioaika/h	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
15	Tuotteen saanto (= mono- meerin konversio)/%	98	93	90	90	88
<u>Tuoteanalyysi:</u>						
	jähmepiste/°C	-57	-57	-57	-63	-57
20	kinemaattinen viskosi- teetti 40°/cSt	25,4	31,2	29,4	26,3	32,0
	kinemaattinen viskosi- teetti 100°/cSt	5,02	5,64	5,45	5,11	5,84
	viskositeetti-indeksi	126	121	123	125	127
25	leimahduspiste (COC)/°C	232	236	234	236	240
	tiheys 50°C:ssa/kg/m ³	800,4	805,3	807,4	804,6	806,0
	tiheys 15°C:ssa/kg/m ³	821,9	826,8	828,9	826,1	827,5
30	a) saatu edellisestä oligomerointikokeesta tisleenä b) syöttö vakionopeudella c) ensimmäisessä kokeessa käytetään n-BuOH:a ja ekvivalenttista mooli- määrää BF ₃ :a (tuore katalyytti), jolloin katalyytin pitoisuus dekee- niin nähden on 10 mol-%.					
35						

1 Esimerkit 6 ja 7

- Oligomeroitireaktio suoritettiin kahdella sarjaan kytketyllä sekoitusreaktorilla, joiden reaktiutilavuudet olivat 2,15 l ja 4,1 l. Molemmat reaktorit oli varustettu sekoittimella ja sisäisellä jäähdytyskierukalla. Reaktoreihin syötettiin jatkuvatoimisesti 1-dekeenä 0,7 l/h, n-butanolia 12,3 g/h (esimerkki 6) tai kierrätettyä kokatalyyttikompleksia 19,2 g/h (esimerkki 7), joka on saatu edellisen esimerkin kaltaisesta oligomeroitituotteesta tislamalla erotettuna tuotteena, ja
- 10 BF_3 -kaasua niin, että molemmissa reaktoreissa oli n. 1,5 bar:n paine. Ensimmäisen reaktorin lämpötila oli 10°C ja toisen 30°C . Sekä kierrätetty että tuoreen katalyytin syöttö säädettiin siten, että katalyyttikompleksin pitoisuus dekeenisyötön suhteen oli n. 4 mol-%.
- 15 Kuvassa 1 esitetään tuoreella (esim. 6) ja kierrätetyllä (esim. 7) katalyytillä jatkuvatoimisella oligomeroitilaitteistolla oligomeroituneen tuotteen eri oligomeerien jakautuma, josta nähdään, että kierrätetyllä katalyytillä saadaan samanlainen tuote kuin tuoreellakin katalyytillä.
- 20 Kuvassa 2 esitetään panos-oligomeroinnin (esimerkit 1-5) jäähdytystehon (reaktioseos pyrittiin pitämään isotermisenä) muuttuminen reaktioajan funktiona, josta nähdään että tislattulla eli kierrätetyllä katalyytillä oligomeroitumisreaktio alkaa huomattavasti nopeammin kuin tuoreella katalyytillä, jolla kuluu katalyyttikompleksin muodostumiseen ja siten
- 25 oligomeroitireaktion alkamiseen huomattavan pitkä induktioaika.

30

35

1 Patenttivaatimukset

1. Menetelmä poly- α -olefiinityyppisen voiteluaineen valmistamiseksi, oligomeroimalla olefiineja BF_3 -kokatalyyttikompleksin avulla, t u n n e t t u
5 n e t t u siitä, että BF_3 -kokatalyyttikompleksi erotetaan oligomero-
rintituotteesta tislaamalla ja tätä erotettua kompleksia käytetään
uudelleen katalyyttinä samanlaisessa oligomerointireaktiossa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
10 että olefiini on suoraketjuinen tai haaroittunut C_4 - C_{20} -olefiini, edul-
lisesti C_8 - C_{12} -olefiini-1.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että kokatalyytti on C_1 - C_{15} -alkoholi tai polyoli tai C_1 - C_7 -
15 karboksyylihappo, edullisesti C_1 - C_{10} -alkoholi.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että mainitun kompleksin erottaminen oligomeroointituotteesta suo-
ritetaan tislauskolonnissa, edullisesti alhaisessa paineessa ja lämpö-
20 tilassa.
5. Jokin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että oligomerointi suoritetaan joko panos- tai jatkuvatoimisesti.
- 25 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että katalyyttikompleksin pitoisuus olefiinisyötön suhteen on
0,1-10 mol-%, edullisesti 0,5-4 mol-%.

30

35

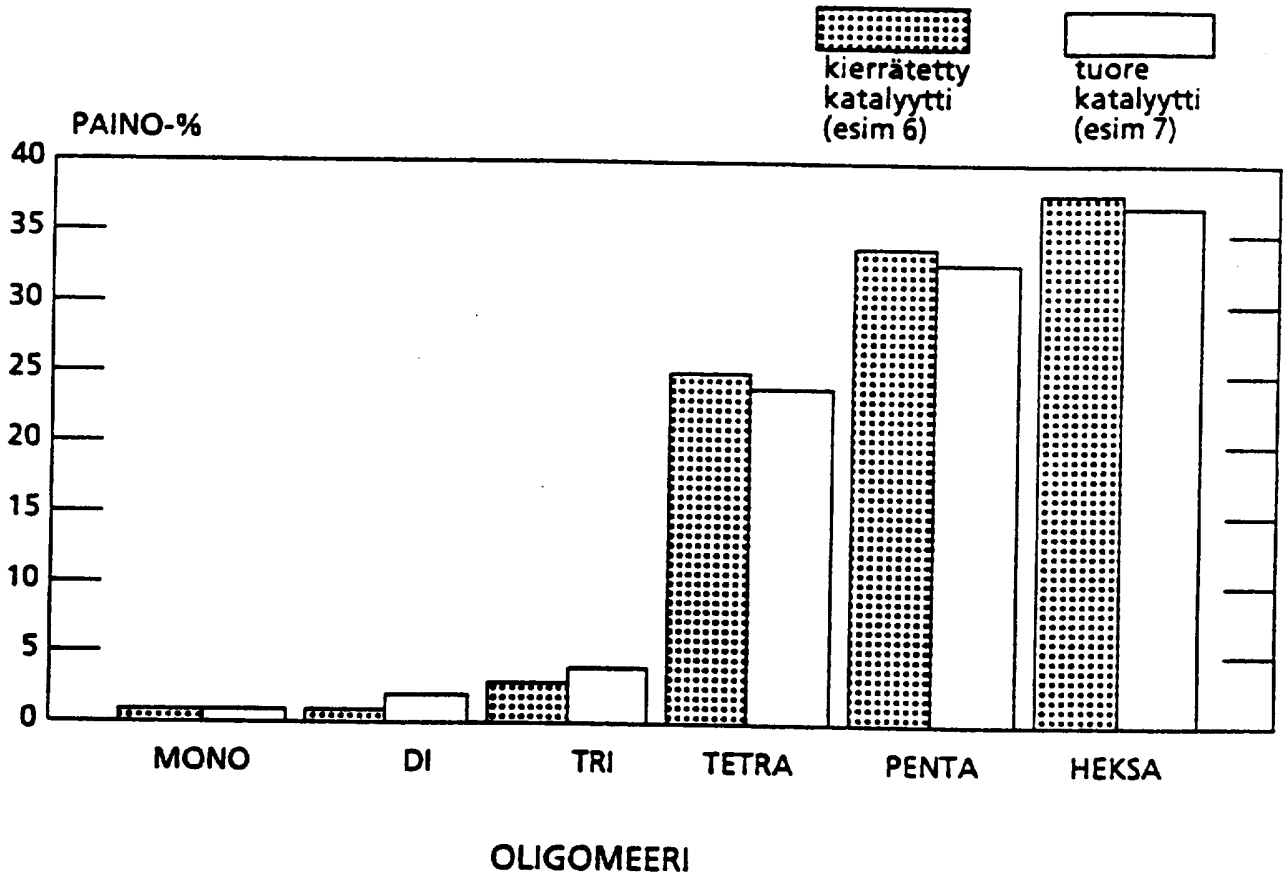
1 Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett smörjämne av poly- α -olefin-
5 typ genom oligomerisering av olefiner med hjälp av ett BF_3 -kokatalyt-
komplex, k ä n n e t e c k n a t därav, att BF_3 -kokatalytkomplexet
separeras från oligomerisationsprodukten genom destillering och detta
separerade komplex återanvänds som katalyt vid en likadan oligomeri-
seringsreaktion.
- 10 2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav,
att olefinen är en rakkedjad eller förgrenad C_4 - C_{20} -olefin, fördel-
aktigt en C_8 - C_{12} -olefin-1.
3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t
15 därav, att kokatalyten är en C_1 - C_{15} -alkohol eller en polyol eller
en C_1 - C_7 -karboxylsyra, fördelaktigt en C_1 - C_{10} -alkohol.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att separeringen av nämnda komplex från oligomeriserings-
20 produkten utförs i en destillationskolonn, fördelaktigt vid ett lågt
tryck och vid en låg temperatur.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att oligomeriseringen utförs antingen satsvis eller
25 kontinuerligt.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att halten katalytkomplex i förhållande till olefin-
matningen är 0,1-10 mol-%, fördelaktigt 0,5-4 mol-%.

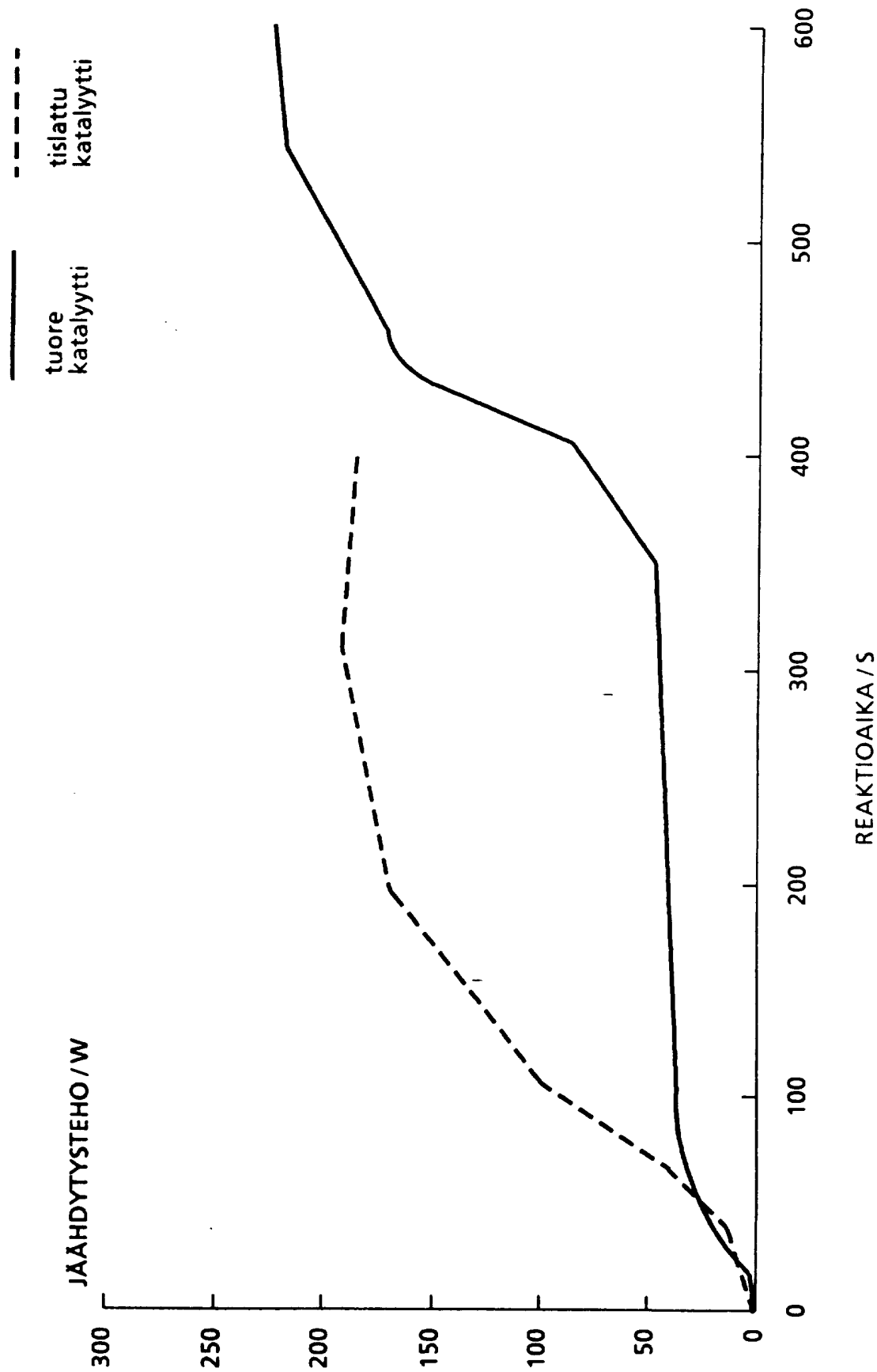
30

35

Kuva 1. Kierrätetyillä ja tuoreilla katalyyttikompleksilla saattujen tuotteiden oligomeerien jakautuma



Kuva 2. Oligomeroitireaktion jäähdytysteho alkuvaiheessa



80891