(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4116678号
(P4116678)

(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		
C08J 11/02	(2006.01)	C08J	11/02	CES
B01J 38/56	(2006.01)	B01J	38/56	
C07C 2/22	(2006.01)	C07C	2/22	
C08F 4/14	(2006.01)	C08F	4/14	

請求項の数 8　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平8-113812
(22)出願日　平成8年5月8日(1996.5.8)
(65)公開番号　特開平8-333472
(43)公開日　平成8年12月17日(1996.12.17)
審査請求日　平成15年4月11日(2003.4.11)
(31)優先権主張番号　436696
(32)優先日　平成7年5月8日(1995.5.8)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　505388506
イネオス・ユーエスエイ・エルエルシー
アメリカ合衆国デラウェア州１９８０１，ウィルミントン，オレンジ・ストリート１２０９，コーポレーション・トラスト・センター
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＢＦ３接触オレフィンオリゴマーからのＢＦ３回収方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ＢＦ$_3$／促進剤複合体接触オリゴマー化生成物流からのＢＦ$_3$回収方法であって、

（ａ）該生成物流をストリッピングカラム内で高温ガス状媒体と向流式に接触させて、該生成物流中の該複合体の少なくとも一部を８０℃よりも低い分解温度で熱分解して、ガス状ＢＦ$_3$を得る工程と、

（ｂ）工程（ａ）からのガス状ＢＦ$_3$を、約０℃～約４０℃の範囲内の温度を有し、約０．０５～約１．５重量％の促進剤を含む液体オレフィン流と接触させて、溶解ＢＦ$_3$及びＢＦ$_3$／促進剤複合体を含む液体オレフィン流を得る工程と、

（ｃ）工程（ｂ）で得られた液体オレフィン流をオリゴマー化反応器ユニットに通過させる工程と、

を含む方法。

【請求項２】

工程（ｂ）におけるオレフィン流がα－オレフィン、内部オレフィン及びこれらの混合物からなる群から選択される請求項１に記載の方法。

【請求項３】

α－オレフィンが炭素数６～３６であり、内部オレフィンが炭素数６～３６である請求項２に記載の方法。

【請求項４】

工程（ｂ）におけるオレフィン流が少なくとも大部分、１－デセンである請求項１に記

載の方法。
【請求項５】
工程（ａ）において熱分解される複合体の促進剤部分が炭素数１～８のアルカノールである請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
アルカノールがｎ－ブタノール又はｎ－プロパノールである請求項５に記載の方法。
【請求項７】
工程（ｂ）における液体オレフィン流中の促進剤が熱分解される複合体中の促進剤と同じである請求項１～６のいずれか１項に記載の方法、
【請求項８】
工程（ｂ）は、（１）工程（ａ）からのBF_3ガスと、（２）促進剤を含む液体オレフィン流と、を液封真空ポンプに供給することにより行われる、請求項１～７のいずれかに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明が属する技術分野】
本発明はBF_3接触オレフィンオリゴマーからBF_3を回収する方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
α－オレフィンオリゴマーと、圧媒液及び合成潤滑油としてのそれらの使用とは周知である。米国特許第２，９２７，１２９号は、合成潤滑油を製造するための、ジアルキルペルオキシド触媒を用いる、C_{5-14}α－オレフィンのオリゴマー化を報告する。米国特許第３，１１３，１６７号は、オリゴマー化触媒としてハロゲン化チタンとアルミニウム化合物とを用いるα－オレフィンオリゴマー製造方法を開示する。
【０００３】
α－オレフィンオリゴマーの製造に好ましい触媒は、例えば米国特許第３，１４９，１７８号に開示される三フッ化ホウ素（BF_3）のような、フリーデル－クラフツ触媒である。１－デセンから出発すると、最適の性質が得られるが、α－オレフィンの混合物が用いられている（米国特許第３，３３０，８３３号を参照のこと）。
【０００４】
好ましいフリーデル－クラフツ触媒はBF_3である。純粋なBF_3は効果的なオリゴマー化触媒ではない。BF_3と共に複合体を形成する、少量の極性化合物が促進剤(promotor)として必要である。米国特許第３，３８２，２９１号は例えばデカノールのようなアルコール促進剤の使用を開示する。報告されている他の促進剤はモルデン沸石（水素形）、水、リン酸、脂肪酸（例えば、吉草酸）、ケトン、有機エステル、エーテル、多価アルコール、シリカゲル等である。
【０００５】
BF_3をベースとする触媒が好ましいが、これらの触媒は高価であり、多くの場合に、再使用が困難であり、廃棄されなければならず、このこと自体が重大な問題を提供する。したがって、触媒の再循環を可能にするやり方で、BF_3量(value)を回収できることが有利である。
【０００６】
オレフィンオリゴマー化からの生成物流は液体であり、α－オレフィンオリゴマー、溶解BF_3及びBF_3／促進剤複合体を含む。溶解BF_3は多量には存在しないが、数種類の回収方法のいずれかによって回収することができる。Ｖｏｇｅｌ等の米国特許第４，４５４，３６６号と米国特許第４，３８４，１６２号とは、オリゴマー化反応からBF_3を取り出すためのポリビニルアルコールの使用を開示する。Ｖｏｇｅｌ等の米国特許第４，４３３，１９７号は、この反応生成物をシリカと接触させて、BF_3を取り出す。Ｍｏｒｇｅｎｓｏｎ等の米国特許第４，４２９，１７７号と、Ｍａｄｇａｖｋａｒ等の米国特許第４，２１３，００１号及び米国特許第４，３０８，４１４号とはオリゴマー化方法において

BF_3の吸収剤としてシリカを用いる。Ｍａｄｇａｖｋａｒ等の米国特許第４，３９４，２９６号は、オリゴマー化プロセスにおいてBF_3と共に助触媒として含水シリカを用いることを開示する。シリカは濾別して、再循環することができる。Ｍａｄｇａｖｋａｒ等の米国特許第４，２６３，４６７号は、BF_3が蒸発すると言われ、取り出されることができるように、反応生成物を不活性金属又はセラミック床上にゆっくりと移動させることによって、BF_3を取り出す。Ｔｙｃｅｒ等の米国特許第４，９８１，５７８号は、オリゴマー生成物流を固体又は水溶液のＫＦ、ＮａＦ又はNH_4Fと接触させることによるBF_3の回収を開示する。Ｗａｌｋｅｒ等の米国特許第４，９５６，５１３号は、オリゴマー反応生成物を水で洗浄することによって同反応生成物からBF_3を抽出することによるBF_3回収を開示する。

【０００７】

上記から、オレフィンオリゴマー化プロセスから環境に安全なやり方でBF_3を取り出す方法を開発するために多大の努力がなされていることを知ることができる。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、促進されたBF_3接触α－オレフィンオリゴマー化生成物流からのBF_3回収方法に関する。回収されるBF_3は液体生成物流中に溶解するBF_3と、BF_3／促進剤複合体として存在するBF_3とから生ずる可能性がある。この方法はBF_3／促進剤複合体の少なくとも一部を熱分解して、促進剤とガス状BF_3とを得ることを特徴とする。BF_3は生成物流中に溶解しない程度に起沸性である。熱分解からであれ、その他からであれ、溶解BF_3に関しては、熱分解が生成物流を加熱し、それによって溶解BF_3の蒸気圧を高め、溶解BF_3の少なくとも一部がガスとして生成物流から出るので、生成物流中のBF_3濃度は低下する。

【０００９】

ガス状BF_3は、液体α－オレフィン流によってガスを冷却することによって再使用のために回収可能である。好ましくは、オレフィン流はオリゴマー化反応に供給するために用いられるオレフィン流と同じである。冷却はガス状BF_3の一部の流れ中への溶解を生じる。このような冷却から得られる利益はオレフィン流中へのBF_3の溶解によって限定される。このような溶解度がかなり小さいことが充分に認識される。その結果、このやり方ではガス状BF_3の大部分が回収されないことになる。

【００１０】

この代わりに、促進剤を含む液体オレフィン流によってガス状BF_3を冷却することが好ましい。この方法によると、流れ中に非常に多量のBF_3の存在が得られる。促進剤がBF_3と複合体を形成し、この複合体はオレフィン流中に、オレフィン流中に単にBF_3を溶解することによって得られる量よりも非常に多い量で存在することができる。したがって、多量のガス状BF_3を再使用することができ、溶解BF_3とBF_3／促進剤複合体とを含み、その結果、オレフィンオリゴマー化反応への供給材料として適したα－オレフィン流を得ることができる。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

BF_3接触オリゴマー化プロセスの実施方法は周知である。１形式では、オリゴマー化中に促進剤を含むα－反応混合物に通して、BF_3を単にバブルさせる。好ましい形式では、このプロセスをBF_3圧下で実施する。有用な圧力は約１～１００ｐｓｉｇ、好ましくは約５～５０ｐｓｉｇ、より好ましくは約１０～２０ｐｓｉｇである。

【００１２】

例えば、水、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｎ－ヘキサノール、２－エチルヘキサノール、ｎ－デカノール、ｎ－ドデカノール等、これらの混合物を含む）、脂肪酸（例えば、吉草酸、カプロン酸等）、有機エステル（例えば、ブチルアセテート、メチルバレレート、エチルオクタノエート等）、ケトン（例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチ

ルケトン等）、エーテル（例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等）、アルコキシル化アルコール（例えば、２－エトキシエタノール等）、多価アルコール（例えば、グリコール、グリセロール等）、無機酸（例えば、リン酸等）、シリカ、ゼオライト等のような、BF_3に対する既知促進剤のいずれも使用可能である。

【００１３】

好ましい促進剤は水と、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－プロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｎ－ヘキサノール及びｎ－オクタノールのようなアルコールである。さらに好ましい促進剤は炭素数約２～５のアルコールである。最も好ましい促進剤はｎ－プロパノールとｎ－ブタノールである。

【００１４】

促進剤の量はBF_3をオリゴマー化触媒として作用させるような量であるべきである。これは促進剤量と呼ばれる。有用な範囲はα－オレフィンの約０．１～２．０重量％である。

【００１５】

このプロセスに有用なα－オレフィンは炭素数約６～３６のα－オレフィンであり、好ましくは、例えば、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン等（これらの混合物も含む）のような炭素数約８～１２のα－オレフィンである。最も好ましいα－オレフィンは１－デセン、又は主として（例えば、少なくとも７５重量％）１－デセンを含むオレフィン混合物である。

【００１６】

低温液体オレフィン流は、オリゴマー化反応器へのオレフィン供給材料として指定されるオレフィン流と、成分と量とにおいて同じではないとしても、少なくとも類似することが好ましい。

【００１７】

α－オレフィンは本発明の方法の主要な焦点ではないとしても、これらの同じ方法が溶解BF_3とBF_3／促進剤複合体を含み、主としてα－オレフィンと内部オレフィン(internal olefin)との混合物又は主として内部オレフィンである生成物流に同様に適用可能であることを理解すべきである。適当な内部オレフィンは線状若しくは分枝オレフィンであり、炭素数６～３６である。内部オレフィンは、種々な非α位置に存在する二重結合を有するオレフィン異性体の混合物である。

【００１８】

好ましい反応温度は約２０～５０℃であり、より好ましくは約２５～４０℃である。約３０℃において優れた結果が得られている。この範囲より低温は高級オリゴマーの量を高めるが、緩慢な反応速度という犠牲を伴う。高温は迅速な反応速度をもたらすが、ダイマーの収率を高めた。

【００１９】

反応混合物中のBF_3量は促進剤と複合体を形成するために必要な量を越えるべきである。このことは、例えば反応混合物中にBF_3を連続的にバブルさせることによるような、反応混合物をBF_3によって飽和させることによって達成することができる。さらに好ましくは、この反応は密閉容器内でBF_3圧下において実施される。有用な圧力範囲は約１～１００ｐｓｉｇ、好ましくは約５～５０ｐｓｉｇ、最も好ましくは１０～２０ｐｓｉｇである。

【００２０】

オリゴマー化は通常、反応混合物中のモノマー含量が約５重量％未満に、より好ましくは約２重量％未満に低下するまで、実施される。オリゴマー化反応が所望の程度まで進行した後に、生成されたオリゴマーミックス、溶解BF_3及びBF_3／促進剤複合体を含む反応器内容物を本発明による処理のために取り出す。

【００２１】

α－オレフィンオリゴマー化生成物流とも名付けることができる、取り出された内容物は約５０℃以下、最も一般的には約２５～３５℃の温度を有する。含まれるBF_3／促進剤

複合体の熱分解を実施するために、取り出された生成物流を分解温度に加熱すべきである。過度の温度は生成物流に不利に影響するので、分解温度を有意に越えないことが望ましい。分解温度が８０℃を越えないことが好ましく、分解温度が約５０～約７５℃の範囲内であることが最も好ましい。分解温度は、もちろん、用いる複合体の熱安定性に依存する。したがって、選択される複合体は良好な触媒活性を与えるが、許容可能に低い分解温度を有するものであることが好ましい。これに関して、アルコール促進剤、特にｎ－ブタノールとｎ－プロパノールが最も適する。

【００２２】

α－オレフィンオリゴマー化生成物流は任意の通常の方法で加熱することができる、例えば、これを管形熱交換器に通すか又は、例えばN_2のような、高温の不活性加熱媒体と接触させることができる。不活性媒体はストリッピング媒体としても作用するので、少なくとも、ガス状BF_3が存在する箇所では、後者を用いることが好ましい。しかし、媒体がガスである場合には、生成物流の熱容量に比べてガスの低い熱容量のために、分解温度にまで生成物流温度を高めるために多量のガスが必要である。それ故、生成物流を効果的な手段（例えば、熱交換器）によって分解温度に近い又は分解温度である温度に加熱し、次に生成物流を高温のガス状加熱／ストリッピング媒体と接触させることが好ましい。例えば、生成物流の温度を約４０～６５℃に高めるために、慣習的な熱交換器を用いることができる。次に、場合によって、（１）生成物流温度を必要な分解温度に高めて、BF_3ストリッピングを実施するために、又は（２）BF_3ストリッピングを実施して、生成物流を分解温度に維持するために、高温の生成物流を高温ガス状媒体と接触させることができる。ｎ－ブタノール及びｎ－プロパノールに関しては、分解温度は約５０℃～約６５℃の範囲内である。

【００２３】

好ましいガス状加熱／ストリッピング媒体はN_2、CH_4、C_2H_6及びCO_2である。N_2とCH_4とが好ましく、N_2が最も好ましい。この場合にも、ガス状媒体の低い熱容量のために、その温度は、生成物流成分、特にオリゴマー及び／又は促進剤の有意な熱分解を惹起しないかぎり、分解温度を越えることができる。N_2が媒体である場合には、５０℃～２００℃、最も好ましくは約７５～約１５０℃の範囲内のN_2温度範囲を用いることができる。同じことがN_2の熱容量と同様な熱容量を有する他の適当な媒体に対しても言うことができる。

【００２４】

高い効率と経済性とを保障するために、予熱した生成物流をストリッピングカラムにおいて向流式に高温ガス媒体と接触させることが好ましい。生成物流をカラムに、ガス状媒体供給材料の供給点の上方である点において供給することができる。２相の間の接触を強化し、ストリッピング機能を助成するために、ストリッピングカラムに例えばパッキング及びトレーのような、慣習的な内装物(internal)を備えることができる。加熱／ストリッピング媒体と、BF_3、促進剤及び若干のオレフィンがストリッピングカラムの上部をガスとして出て、精製されたα－オレフィンオリゴマー化生成物がカラムの下部を液体として出る。

【００２５】

オリジナルの生成物流中の促進剤とオレフィンとの種類(identity)と用いるストリッピングガスとに依存して、ストリッピングカラムを大気圧下又は中程度の真空（約５～１０ｐｓｉａ）下で操作することが有利である。

【００２６】

熱分解工程からのガスを次に処理して、そのBF_3成分を回収する。最も有利な回収方法は、促進剤を含む、低温の液体オレフィン流にガスを接触させることである。促進剤が存在しない場合には、オレフィン流のBF_3収容容量はオレフィン流中に溶解するBF_3量に限定される。オレフィン流中に充分な量の促進剤が存在することによって、オレフィン流のBF_3（BF_3／促進剤複合体として）収容容量は、このオレフィン流をオリジナルのオリゴマー化反応に直接供給することができるほど、充分でありうる。好ましい促進剤量は

オリゴマー化反応の考察に挙げた量と同じ量である。

【００２７】

熱分解工程からのガス流によって若干の促進剤が液体オレフィン流に供給される可能性があることに注目のこと。熱分解工程からのガス中に存在する促進剤量はストリッピングカラムの操作温度と圧力とに依存する。したがって、熱分解ガスと接触する前の低温オレフィン流中に存在することが必要である促進剤量は、少なくとも、オレフィンオリゴマー化供給流に必要な促進剤量と熱分解ガスによって供給される量との差である。

【００２８】

促進剤の必要量に関する上記のことは、適当なオレフィン供給流に必要な複合体レベルと溶解BF_3レベルとを供給するために利用可能な、充分な量のBF_3が存在することを前提とする。熱分解ガス中に不充分なBF_3量が存在する場合には、低温オレフィン流中に必要な促進剤量を必要に応じて、同様に減ずることができる、又はオリゴマー化反応器の前で、過剰な促進剤を含む複合体に選択的に、更なるBF_3を加えることができる。

【００２９】

一般に、低温オレフィン流中の促進剤の適当量は約０．０５～約２．０重量％の範囲内、好ましくは約０．１５～約１．０重量％の範囲内である。これらの重量％はオレフィンの重量を基準とする。

【００３０】

低温オレフィン流と熱分解ガスとの接触は、吸収器／直接接触縮合カラムにおいて達成することができる。このカラムは２相の間の接触を強化するために、例えばトレー及びパッキングのような、内装物を有することが好ましい。好ましくは、低温オレフィン流は約０℃～約５０℃の範囲内の温度であり、最も好ましくは、約１５～約３５℃の範囲内の温度である。カラムは約２～約２０ｐｓｉａの範囲内、選択的には、約５～約１５ｐｓｉａの範囲内の圧力において操作する。このカラムの上部を出るガス流は大部分の窒素と少量のBF_3とを含む。カラムの下部からは、溶解BF_3とBF_3／促進剤複合体とを含む液体オレフィン流が出る。

【００３１】

吸収／縮合工程が起こりうる他の装置が存在する。特に好ましい装置は液体ピストン真空ポンプとしても知られる液封真空ポンプである。熱分解ガスをポンプの取り入れ側に送り、低温オレフィンを液封(liquid ring)又はピストンとして作用するように供給する。ポンプから液体ガス混合物が放出され、これは分離のためにノックアウトドラム(knock-out drum)に送ることができる。この種のポンプは低温オレフィンと熱分解ガスの間の混合と接触とを強化し、オレフィンオリゴマー化生成物流と加熱／ストリッピング媒体とが供給される装置（例えば、ストリッピングカラム）に任意の真空を与えるために利用可能であるので、有利である。ポンプの放出側は好ましくは過圧である。

【００３２】

次に図１を参照すると、図１には本発明のプロセスの概略図を示す。既述した温度、圧力、濃度、促進剤の種類、その他のプロセスパラメータの全てが図示したプロセスに適用され、簡潔さのために、これらを繰り返して述べない。

【００３３】

液体α－オレフィンオリゴマー化生成物流を最初にライン１を介して、オリゴマー温度を高めるヒーター５に供給し、次に、ライン２を介して、熱分解／ストリッピング用充填カラム８に供給する。この供給は、ライン４を介する高温N_2供給の上方で、同じカラムに行われる。ライン４には、N_2（再循環N_2を含む）温度を前述したレベルにまで高めるN_2ヒーター６が含まれる。パッキング入りカラム８中の流動は向流(counter current flow)である。非常に減少したBF_3含量を有するポリα－オレフィンオリゴマーを充填カラム８からライン１２を介して取り出す。N_2、BF_3及び若干の促進剤を含むガスは充填カラム８から出る。このガスはライン１０を介して液封真空ポンプ１６に運搬する。真空ポンプ１６には、低温液体α－オレフィンと促進剤も、ライン１４を介して供給される。真空ポンプ１６とライン１０とによって、必要に応じて、充填カラム８に減圧を維持すること

ができる。真空ポンプ１６は一般に過圧において液体－ガス混合物を放出し、この混合物はライン１８を介して液体／ガス分離ドラム２０に運搬される。N_2及び若干のBF_3と促進剤はガスとしてライン２２を介してドラム２０から排出される。このガス流の小部分は必要に応じて不純物をパージするために、ライン２６を介してスクラバーに排出される。このガス流の大部分はライン２２を介してライン４に戻される。ドラム２０の下部からはライン２４を介して、溶解BF_3とBF_3／促進剤複合体とを含む液体α－オレフィン流が取り出される。この液体オレフィン流はオリゴマー化反応器ユニットに送ることができる。

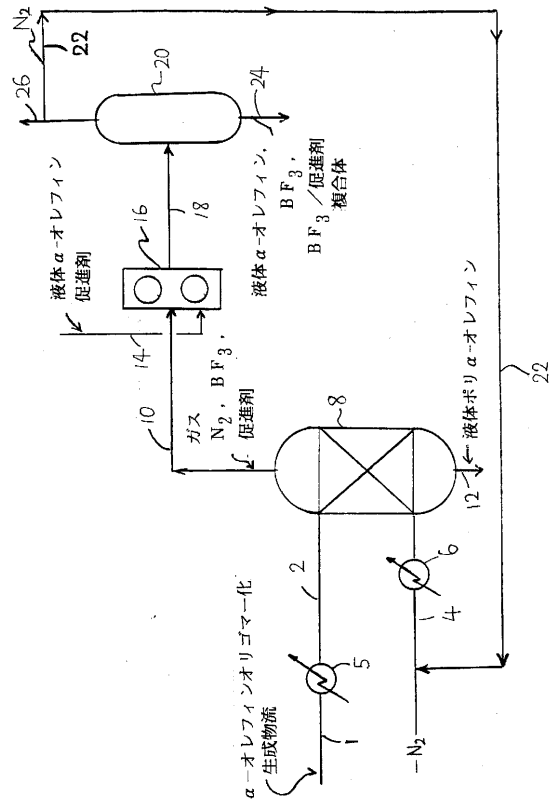
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明のプロセスを図示する概略図である。

【符号の説明】

６．N_2ヒーター
８．充填カラム
１６．真空ポンプ
２０．液体／ガス分離ドラム

【図１】



フロントページの続き

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
(72)発明者 ヘクター・プレセド
アメリカ合衆国ルイジアナ州７０８１６，バトン・ルージュ・パークハロー・ドライブ ４９１６

審査官 松浦 新司

(56)参考文献 特開平０６－０６５１０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３３１７２０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08J11/00,11/02
C07C2/00,2/22
C08F4/14