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

特許第5539229号
(P5539229)

(45)発行日　平成26年7月2日(2014.7.2)　(24)登録日　平成26年5月9日(2014.5.9)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 2/22	(2006.01)	C07C	2/22	
C07C 11/08	(2006.01)	C07C	11/08	
C07C 11/107	(2006.01)	C07C	11/107	
C07C 11/02	(2006.01)	C07C	11/02	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 11　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2010-544609 (P2010-544609)
(86)(22)出願日　平成21年1月7日(2009.1.7)
(65)公表番号　特表2011-510939 (P2011-510939A)
(43)公表日　平成23年4月7日(2011.4.7)
(86)国際出願番号　PCT/EP2009/000030
(87)国際公開番号　WO2009/095147
(87)国際公開日　平成21年8月6日(2009.8.6)
審査請求日　平成23年11月11日(2011.11.11)
(31)優先権主張番号　08001677.7
(32)優先日　平成20年1月30日(2008.1.30)
(33)優先権主張国　欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　507055615
リンデ　アーゲー
ＬＩＮＤＥ　ＡＧ
ドイツ連邦共和国　８０３３１　ミュンヘン　クロースターホーフシュトラーセ　１
(73)特許権者　502132128
サウディ　ベーシック　インダストリーズ　コーポレイション
サウディアラビア王国　１１４２２　リヤド　ピーオー　ボックス　５１０１
(74)代理人　100073184
弁理士　柳田　征史
(74)代理人　100090468
弁理士　佐久間　剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】直鎖状アルファオレフィンを調製する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
溶媒および均一系触媒の存在下でのエチレンのオリゴマー化により直鎖状アルファオレフィン（ＬＡＯ）を調製する方法であって、
（ｉ）　オリゴマー化反応装置にエチレン、溶媒および触媒を供給し、
（ｉｉ）　前記反応装置内でエチレンをオリゴマー化させ、
（ｉｉｉ）　前記反応装置から反応装置出口配管系を通じて、溶媒、直鎖状アルファオレフィン、エチレン、および触媒を含む反応装置出口流を取り出し、
（ｉｖ）　前記反応装置出口流を触媒失活および除去工程に移し、
（ｖ）　前記反応装置出口流から前記触媒を除去する、
各工程を有してなり、
少なくとも１種類の有機アミンが前記反応装置出口配管系に加えられ、前記有機アミンが、蒸留、抽出または吸着により、前記反応装置出口流から除去され、除去された前記有機アミンが、前記反応装置出口配管系に再循環され、前記有機アミンが直鎖状アルファオレフィンを含有する有機相中に可溶性であり、前記有機アミンが水中または水と苛性アルカリの混合物中に不溶性であるかまたは低い溶解度を有し、前記触媒が苛性アルカリにより失活される、
ことを特徴とする方法。
【請求項２】
前記アミンが連続的に加えられることを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項３】
前記有機アミンが第一級、第二級、第三級または環状アミンであることを特徴とする請求項１または２記載の方法。
【請求項４】
除去された前記有機アミンが、前記溶媒と一緒に、前記反応装置出口配管系に再循環されることを特徴とする請求項１から３いずれか１項記載の方法。
【請求項５】
加えられた前記アミンが溶媒中に溶解していることを特徴とする請求項１から４いずれか１項記載の方法。
【請求項６】
前記アミンが、前記反応装置出口配管系内で、混合装置により、前記反応装置出口流と混合されることを特徴とする請求項１から５いずれか１項記載の方法。
【請求項７】
前記アミンが、使用される前記溶媒の沸点よりも２０℃以下しか違わない沸点を有することを特徴とする請求項１から６いずれか１項記載の方法。
【請求項８】
前記触媒が有機酸のジルコニウム塩および少なくとも１種類の有機アルミニウム化合物を含むことを特徴とする請求項１から７いずれか１項記載の方法。
【請求項９】
前記ジルコニウム塩が式$ZrCl_{4-m}X_m$を有し、ここで、Ｘ＝ＯＣＯＲまたはOSO_3R'、ＲおよびＲ’が独立して、アルキル、アルケンまたはフェニルであり、０＜ｍ＜４であることを特徴とする請求項８記載の方法。
【請求項１０】
前記有機アミンが、塩化物に対して０．１から２．０モル当量の量で加えられることを特徴とする請求項９記載の方法。
【請求項１１】
前記少なくとも１種類のアルミニウム化合物が、一般式R^1nAl_{3-n}または$Al_2Y_3R^1_3$を有し、ここで、R^1は、１から２０の炭素原子を有するアルキル基を表し、ＹはＣｌ、ＢｒまたはＩを表し、ｎは１＜ｎ＜２の範囲内に任意の数であることを特徴とする請求項８から１０いずれか１項記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、直鎖状アルファオレフィン（ＬＡＯ）を調製する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
均一系触媒を利用したエチレンのオリゴマー化プロセスが広く知られている。例えば、特許文献１には、直鎖状アルファオレフィンを得るためのエチレンのオリゴマー化プロセスであって、エチレンが、ジルコニウム成分およびアルミニウム成分を含む触媒を利用して空の環状反応装置内で触媒的に転化されるプロセスが開示されている。このプロセスは、ガス状と液状の出口流が得られる連続様式で行われることが都合よい。液状出口流は、通常、溶媒、触媒、溶解したエチレンおよび直鎖状アルファオレフィンを含有する。この触媒は、苛性アルカリにより失活させることが好ましいであろが、水、アルコールまたは脂肪酸などの他の失活剤(quenching agent)も当該技術分野において知られている。失活された触媒は、溶媒、エチレンおよびアルファオレフィンを含む相から抽出されることも好ましい。
【０００３】
従来技術の欠点の１つは、触媒失活工程と触媒除去工程の最中に、ＬＡＯの望ましくない異性化を触媒するであろうＨＣｌが形成されることである。ＨＣｌが存在するために、高純度であるが、限られた純度の所望のＬＡＯ生成物しか得られない。さらに、意図しな

い暴走反応に対するオリゴマー化の感度が極めて高い。その上、得られたＬＡＯ生成物は、限られた熱安定性しか持たない。さらに、微量の高分子量直鎖状アルファオレフィンによる詰まりやファウリング(fouling)などの、オリゴマー化反応装置および反応装置出口配管系中の副反応が生じることがあり、これらのことは、生成物の品質に影響をもたらすであろう。触媒の失活および除去工程において、さらに、直鎖状アルファオレフィンと苛性アルカリの混合効率に制限が存在し得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】独国特許発明第４３３８４１４Ｃ１号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

したがって、本発明の課題は、従来技術の欠点を克服した、直鎖状アルファオレフィンを調製する方法を提供すること、特に、オリゴマー化反応装置内の副反応が実質的に避けられる、触媒の失活中のＨＣｌの形成を避ける方法を提供すること、並びに高純度と高い熱安定性を備えたＬＡＯ生成物を生成することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

この課題は、溶媒および均一系触媒の存在下でのエチレンのオリゴマー化により直鎖状アルファオレフィン（ＬＡＯ）を調製する方法であって、

（ｉ） オリゴマー化反応装置にエチレン、溶媒および触媒を供給し、

（ｉｉ） この反応装置内でエチレンをオリゴマー化させ、

（ｉｉｉ） 反応装置から反応装置出口配管系を通じて、溶媒、直鎖状アルファオレフィン、エチレン、および触媒を含む反応装置出口流を取り出し、

（ｉｖ） この反応装置出口流を触媒失活および除去工程に移し、

（ｖ） この反応装置出口流から触媒を除去する

各工程を有してなり、

少なくとも１種類の有機アミンがオリゴマー化反応装置および／または反応装置出口配管系に加えられることを特徴とする方法により達成される。

【０００７】

アミンが、触媒成分をオリゴマー化反応装置に供給する前に、触媒成分と混合されることが好ましい。

【０００８】

アミンが連続的に加えられることが好ましい。

【０００９】

有機アミンは、第一級、第二級、第三級または環状アミンであってよい。

【００１０】

ある実施の形態において、有機アミンは、直鎖状アルファオレフィンを含有する有機相中に可溶性である。

【００１１】

有機アミンが、水中または水と苛性アルカリとの混合物中に不溶性であるか、または低い溶解度を有することがさらに好ましい。

【００１２】

有機アミンが、蒸留、抽出または吸着によって、反応装置出口流または１種類以上の生成物から除去されることが好ましいであろう。

【００１３】

最も好ましい実施の形態において、除去された有機アミンは、好ましくは溶媒と共に、反応装置および／または反応装置出口配管系に再循環される。

【００１４】

加えられるアミンは、溶媒、好ましくはトルエン中または直鎖状アルファオレフィン分画または直鎖状アルファオレフィン生成物中に溶解されてもよい。

【００１５】

その上、アミンは反応装置出口配管系中において、混合装置、好ましくはスタティックミキサ、ダイナミックミキサ、超音波ミキサまたはベンチュリ混合ノズルにより、反応装置出口流と混合されることが都合よい。

【００１６】

さらに別の実施の形態において、アミンは、触媒とアミンをオリゴマー化反応装置に供給する前に、触媒成分と混合される。

【００１７】

触媒が苛性アルカリにより失活されることがさらに好ましい。

【００１８】

ある実施の形態において、アミンは、２０℃以下、好ましくは１０℃以下、さらに好ましくは５℃以下しか、利用される溶媒の沸点とは違わない沸点を有する。

【００１９】

触媒が、有機酸のジルコニウム塩および少なくとも１種類の有機アルミニウム化合物を含むことが好ましい。

【００２０】

このジルコニウム塩が式$ZrCl_{4-m}X_m$を有することがさらに好ましく、ここで、Ｘ＝ＯＣＯＲまたはOSO_3R'、ＲおよびＲ’が独立して、アルキル、アルケンまたはフェニルであり、０＜ｍ＜４である。

【００２１】

有機アミンが、塩化物に対して０．１から２．０モル当量、好ましくは塩化物に対して０．５から１．０モル当量の量で加えられることも好ましい。

【００２２】

少なくとも１種類のアルミニウム化合物が、一般式R^1nAl_{3-n}または$Al_2Y_3R^1_3$を有すると提案することが好ましく、ここで、R^1は、１から２０の炭素原子を有するアルキル基を表し、ＹはＣｌ、ＢｒまたはＩを表し、ｎは１＜ｎ＜２の範囲内にある任意の数である。

【００２３】

意外なことに、本発明の方法を利用することによって、すなわち、オリゴマー化反応装置および／または反応装置出口配管系に有機アミンを加えることによって、従来技術の欠点を克服できることが判明した。

【００２４】

詳しくは、触媒失活および除去工程中に、ＨＣｌの形成は観察されなかった。その上、ＨＣｌが存在しないので、増大した純度のＬＡＯ生成物が得られた。さらに、改善された反応安定性が達成された、すなわち、アミンが反応の調整剤として働くので、反応の暴走に対する感度が低かった。除去区画における酸触媒副反応が阻害される（酸性部位が存在しない）ので、さらに、ＬＡＯ生成物は増大した熱安定性を有する。

【００２５】

適量のアミンを反応装置出口ラインに投与すると、反応装置出口配管系のファウリングおよび詰まりが完全に防がれることがさらに分かった。さらに意外なことに、部分的にファウリングしたまたは詰まった出口ラインが、適切な流量のアミン投与を使用することによって、詰まりを取り除けることが分かった。その上、触媒成分をオリゴマー化反応装置に供給する前にアミンを触媒成分と混合することにより、生成物の純度が増加し、オリゴマー化反応装置内のファウリング／詰まりが減少した。

【００２６】

オリゴマー化反応装置および反応装置出口配管系中の副反応が抑制されることがさらに分かった。

【００２７】

最後に、触媒失活および除去工程におけるＬＡＯおよび苛性アルカリの混合系における混合効率が、おそらくアミンの界面活性剤効果のために、増加する。

【００２８】

最も好ましい方法において、有機アミンは、蒸留、抽出または吸着により反応装置出口流から除去され、次いで、その除去された有機アミンは、反応装置および／または反応装置出口配管系に再循環される。この再循環は、好ましくは溶媒と共に、さらに好ましくはＬＡＯ生成物の分画と共に、最も好ましくはＣ１０～Ｃ１２分画と共に行って差し支えない。投与されたアミンの回収と再循環により、アミンの費用が著しく減少するので、プロセスの経済性が著しく改善される。取り込まれる新たなアミンのコストはほとんどなく、プラントからの任意の損失を補うためのわずかな埋合せ流のコストしかない。

【００２９】

直鎖状アルファオレフィンを含有する有機相中の溶解度が良好であるが、水中または水と苛性アルカリの混合物中の溶解度がわずかしかまたは全くない有機アミンを使用することが好ましい。例えば、酸性基を含むアミン、アミノ酸、モノエチルアミン（ＭＥＡ）、ジエチルアミン（ＤＥＡ）などは適していない。

【発明を実施するための形態】

【００３０】

ここで、本発明の方法の追加の特徴および利点は、その好ましい実施の形態の詳しい説明から明らかになるであろう。

【００３１】

エチレンは、ジルコニウム成分およびアルミニウム成分を含む触媒を利用した、適切な反応装置、例えば、特許文献１に開示されたような空の環状反応装置内でオリゴマー化される。適切なジルコニウム成分はジルコニウムテトライソブチレートであり、適切なアルミニウム成分はエチルアルミニウムセスキクロライドである。

【００３２】

オリゴマー化は、当該技術分野において公知の条件（温度、圧力など）下で行われる。エチレン、溶媒および触媒が導入される。溶媒、例えば、トルエン、触媒、溶媒中に溶解したエチレン、および直鎖状アルファオレフィンを含有する液状有機出口流が、反応装置から、反応装置出口配管系中に排出される。この液状有機出口流は、触媒失活および除去区画に移される。触媒は、苛性アルカリにより失活され、出口流から除去される。この苛性アルカリ相は、アルカリ金属水酸化物、好ましくはＮａＯＨおよび／またはＫＯＨを含有してよい。反応装置は、有機アミンをオリゴマー化反応装置に供給するための供給ラインおよび／または有機アミンを反応装置出口配管系に供給するための供給ラインを備えている。加えられたアミンは、例えば、オリゴマー化反応装置の外部の触媒成分と混合して差し支えなく、次いで、その反応装置に互いに供給して差し支えない。その上または代わりに、反応装置出口配管系に加えられるアミンは、スタティックミキサ、ダイナミックミキサ、超音波ミキサまたはベンチュリ混合ノズルなどの混合装置によって、反応装置出口流と混合して差し支えない。

【００３３】

アミンは、直鎖状アルファオレフィンを別々の分画に分離するためのＬＡＯプラントの分離ユニットに通して差し支えなく、１つ以上の生成物中で終わり、例えば、蒸留、抽出または吸着により生成物から除去される。

【００３４】

他の実施の形態において、アミンは、反応装置出口流を個々の分画に分離する前に、これもまた蒸留、抽出または吸着により、その出口流からすでに除去されていても差し支えない。

【００３５】

アミンは、貫流式動作様式で利用してもよい。

【００３６】

アミンは、任意の手段により（例えば、蒸留または抽出により）回収され、オリゴマー

化反応装置または反応装置出口配管系に再循環させても差し支えない。

【００３７】

より詳しく実例において、ＬＡＯプラントの分離区画から再循環されたＬＡＯおよび３－エチル－ヘプチル－アミンの混合物がＬＡＯ反応装置出口ラインに投与される。その投与量は、１０００質量ｐｐｍのアミン濃度を達成するように調節される。Ｃ１０およびＣ１２ＬＡＯ生成物の間の沸点を有するアミンは、全ＬＡＯ分画と一緒に、ＬＡＯプラントの分離区画に通される。

【００３８】

分離区画において、アミンは、従来の蒸留によりＬＡＯ生成物から除去される。Ｃ１０およびＣ１２生成物中に残留する微量のアミンは、要求される生成物の仕様に応じて、適切な吸着体により除去される。アミンはＬＡＯ反応装置に再循環されるので、すなわち、再循環流は３－エチル－ヘプチル－アミンとＣ１０およびＣ１２ＬＡＯの混合物であるので、純粋なアミン分画の生成は必要ない。

【００３９】

任意のアミンの損失を補うために、アミン貯蔵容器からの少量のアミン埋合せ流がアミン系に供給される。それゆえ、分離区画は、ＬＡＯ生成物からアミンを除去するため、また必要に応じて、さらに加工処理するために、ＬＡＯ生成物の別々の分画への分離を行うために提供される。分離区画が、触媒失活および除去工程後にあることが好ましい。

【００４０】

有機アミンを、エチレンのオリゴマー化により直鎖状アルファオレフィンを調製する方法に加えることにより、既に先に説明したような利点が得られる。

【００４１】

先の説明および特許請求の範囲に開示された特徴は、別々とその任意の組合せの両方で、本発明をその様々な形態で実現するための素材となるであろう。

フロントページの続き

(72)発明者 ミュラー，ヴォフガング
ドイツ連邦共和国 ８１２４５ ミュンヘン ヤスペルスアレー ３６
(72)発明者 フリッツ，ペーター エム
ドイツ連邦共和国 ８２００８ ウンターハッヒング トゥルーデリンガー シュトラーセ ２１
(72)発明者 ベルト，ハインツ
ドイツ連邦共和国 ８５５１５ ヴォルフラーツハウゼン カナールシュトラーセ ２１
(72)発明者 ヴェレンホーファー，アントン
ドイツ連邦共和国 ８１２４７ ミュンヘン トーリヴェーク ３３
(72)発明者 ヴィンクラー，フローリアン
ドイツ連邦共和国 ８０４６９ ミュンヘン ホルツシュトラーセ ４９
(72)発明者 ローゼントハル，ウヴェー
ドイツ連邦共和国 １８０６９ ランブレヒトスハーゲン ハーネンカンプ ９
(72)発明者 ツァンダー，ハンスーイェルク
ドイツ連邦共和国 ８１４７９ ミュンヘン ルトヴィクスヘーアー シュトラーセ ４２
(72)発明者 ポイレッケ，ノルメン
ドイツ連邦共和国 ２３９６８ ヴィスマール ブーネンヴェーク ３
(72)発明者 ミュラー，ベルント ハー
ドイツ連邦共和国 １８０５７ ロシュトック ゲラートシュトラーセ ７
(72)発明者 ホフマン，カールーハインツ
ドイツ連邦共和国 ８２１１０ ゲルメリング エーリカシュトラーセ １１
(72)発明者 フリッツ，ヘルムート
ドイツ連邦共和国 ８１３７３ ミュンヘン ツィラータルシュトラーセ ３１
(72)発明者 タウベ，カーステン
ドイツ連邦共和国 ８５５６０ エバースベルク バルデシュトラーセ ３１ ツェー
(72)発明者 マイスヴィンケル，アンドレーアス
ドイツ連邦共和国 ８１４７９ ミュンヘン ルトヴィクスヘーアー シュトラーセ ４４
(72)発明者 シュナイダー，リヒャルト
ドイツ連邦共和国 ８２４４９ ウッフィング アオフ デル ハーダーン １
(72)発明者 ヴォエール，アニーナ
ドイツ連邦共和国 ８２０４９ プラハ ヴォルフラーツハウゼナー シュトラーセ ８６アー
(72)発明者 フガー，アリイェフ
サウディアラビア王国 １１５５１ リヤド ピーオー ボックス ４２５０３ サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション
(72)発明者 モサ，フアド
サウディアラビア王国 １１５５１ リヤド ピーオー ボックス ４２５０３ サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション
(72)発明者 アルーハズミ，モハメッド
サウディアラビア王国 １１５５１ リヤド ピーオー ボックス ４２５０３ サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション
(72)発明者 パラッカル，シラク
サウディアラビア王国 １１５５１ リヤド ピーオー ボックス ４２５０３ サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション
(72)発明者 アルーアイェド，アイェド
サウディアラビア王国 １１５５１ リヤド ピーオー ボックス ４２５０３ サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション
(72)発明者 アルーオタイビ，スルタン
サウディアラビア王国 １１５５１ リヤド ピーオー ボックス ４２５０３ サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション

(72)発明者　ザホール，モハメッド
サウディアラビア王国　１１５５１　リヤド　ピーオー　ボックス　４２５０３　サウディ　ベーシック　インダストリーズ　コーポレイション

審査官　小久保　敦規

(56)参考文献　特開昭６３－０４１４３０（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５０７５５３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２１８８００（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２２０１３５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　　２／２６
Ｃ０７Ｃ　１１／０２
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＣＨＥＭ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＳＴＣｈｉｎａ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）