

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4060350号  
(P4060350)

(45) 発行日 平成20年3月12日(2008.3.12)

(24) 登録日 平成19年12月28日(2007.12.28)

(51) Int.Cl.	F I	
C O 7 C 11/02 (2006.01)	C O 7 C 11/02	
B O 1 J 29/06 (2006.01)	B O 1 J 29/06	X
B O 1 J 29/40 (2006.01)	B O 1 J 29/40	
B O 1 J 31/06 (2006.01)	B O 1 J 31/06	X
C O 7 C 5/25 (2006.01)	C O 7 C 5/25	

請求項の数 12 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-511108	(73) 特許権者	ファイナ・リサーチ・ソシエテ・アノニム ベルギー国ビー—7181セネフ(フエリ ユイ)・ゾーヌアンデユストリエルシー(番地なし)
(86) (22) 出願日	平成6年10月14日(1994.10.14)	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(65) 公表番号	特表平8-504836	(72) 発明者	ロマース, エリック ベルギー・ビー—1950クライネム・ グレンストラート49ブス1
(43) 公表日	平成8年5月28日(1996.5.28)	(72) 発明者	ラモット, クリスチヤン ベルギー・ビー—7181アルケンヌ・シ ヨセドモンストリユー15
(86) 国際出願番号	PCT/BE1994/000068		
(87) 国際公開番号	W01995/010493		
(87) 国際公開日	平成7年4月20日(1995.4.20)		
審査請求日	平成13年9月21日(2001.9.21)		
(31) 優先権主張番号	93870202.4		
(32) 優先日	平成5年10月15日(1993.10.15)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中鎖長オレフィン類の精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 一種以上の不純物を含み、該不純物の少なくとも一つが2-アルキル- -オレフィン異性体である中鎖長直鎖型 -オレフィン原料を供給する工程、(ii) 該供給物を穏やかな条件下、固体酸触媒上を通過させ、該異性体を選択的に二重結合異性体化する工程、(iii) 場合により、該異性体化されたオレフィンを蒸留により分離する工程、および (iv) 実質上、2-アルキル- -オレフィン異性体を含まない、中鎖長直鎖型 -オレフィン原料を回収する工程を含んでなり、(a) 該固体酸触媒が、反応条件下で試験を行った時、純粋な中鎖長直鎖型 -オレフィンを3%未満転化し、純粋な2-エチル- -オレフィン異性体を95%より多く転化するようなものであり、(b) 該穏やかな条件が

10

【請求項2】

炭素原子数が5から8である2-エチル- -オレフィンに適用することを特徴とする、請求の範囲1に記載の方法。

【請求項3】

該穏やかな条件が、温度が+20 から +30 、圧力が大気圧に等しく、また直線空間速度が10から20 l / 1 · hであることを特徴とする請求の範囲1に記載の方法。

20

## 【請求項4】

反応条件下で試験を行った時、該固体酸触媒が、純粋な中鎖長直鎖型 - オレフィン を 1 % 未満転化し、純粋な 2 - エチル - - オレフィン 異性体を 99 % より多く転化するようなものであることを特徴とする、請求の範囲 1 から 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【請求項5】

該固体酸触媒が、非フッ素化酸性架橋スルホン酸樹脂であることを特徴とする、請求の範囲 1 から 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【請求項6】

該樹脂が非オレフィン系溶媒で洗浄することにより再生されることを特徴とする、請求の範囲 4 に記載の方法。

10

## 【請求項7】

該樹脂が強い酸性溶液で洗浄することにより再生されることを特徴とする、請求の範囲 4 に記載の方法。

## 【請求項8】

該固体触媒が直径 0.5 nm 以上の多孔開口部を有する酸性ゼオライトであることを特徴とする、請求の範囲 1 から 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【請求項9】

該ゼオライト触媒が、該ゼオライト骨格の Si / Al 原子比が 10 から 100 の間にあるシリコアルミネートであることを特徴とする請求の範囲 8 に記載の方法。

20

## 【請求項10】

使用後の該固体触媒を水素の存在下、場合によっては、メタンまたは不活性ガスの存在下、400 から 700 の温度で処理することを特徴とする、請求の範囲 8 または 9 に記載の方法。

## 【請求項11】

該固体ゼオライト触媒を酸素気流下、400 から 700 の温度で焼成し、再生することを特徴とする、請求の範囲 8 または 9 に記載の方法。

## 【請求項12】

請求の範囲 1 から 11 のいずれか 1 つに記載の方法で製造された実質上 2 - アルキル - - オレフィン 異性体を含まない中鎖長直鎖型 - オレフィンを、短鎖オレフィンとの共重合体の製造において、原料として使用する方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

本発明は中鎖長オレフィン類、さらに詳しくは中鎖長 - オレフィン類の精製法に関する。

通常、中鎖長オレフィン類の工業的精製は蒸留により行われる。しかしながら、ある種の異性体、特に 2 - エチル置換 - オレフィン類、は精製する - オレフィンと十分に異なる沸点をもっていない為（例えば、2 - エチル - 1 - ペンテンは 94 の沸点を持つのに対して、1 - ヘプテンは 93.6 の沸点を持っている。）、蒸留による精製は全く効率的ではない。

中鎖長 - オレフィン類は工業上多くの用途を持っている。ハイドロフォルミル化（オキシソ合成）によるアルコール類またはアルデヒド類の合成、オリゴマー化による合成潤滑剤の製造、短鎖オレフィン類との共重合体の製造が最も重要な用途例として挙げられる。

40

このような用途に対して、2 - アルキル置換 - - オレフィン類が好ましくない副効果もしくは副生物をもたらす反応を起こす場合には、該 2 - アルキル置換 - - オレフィン類は直鎖型 - オレフィン中の好ましくない不純物として位置づけることができる。例えば、オキシソ合成法で製造されたアルデヒド類は潤滑剤の製造に用いる合成脂肪酸に転換されるが、該潤滑剤製品には高度に直鎖性の脂肪酸類が必要とされる。そのため当該技術分野では、この好ましくない異性体類、特に蒸留により効率よく除去できない異性体類を中鎖長 - オレフィン類から除去するための中鎖長 - オレフィン類の精製法のニーズが存在していた。

ドイツ国出願特許公開第 934738 号 (GB-934738-A) 及びフランス国特許第 2250729 号明細書

50

のそれぞれに、イオン交換特性を持つ前処理された酸性シリカ-アルミナ並びにスルホン化イオン交換樹脂類を用いる第3級オレフィン類の異性化方法が開示されている。

しかしながら、米国特許第5237120号(US-5237120-A)明細書では、その表面が既に酸触媒反応用としては少なくとも部分的に失活してしまっているゼオライトを用い、二重結合異性体化法で1-オレフィン類を2-オレフィン類に転換することが明らかにされている。

本発明は、中鎖長-オレフィン類の精製方法を提供することをその目的としている。また本発明の他の目的は、中鎖長-オレフィン類から2-アルキル置換-オレフィン類異性体を除去することにある。さらに本発明では、中鎖長-オレフィン類から該-オレフィン類の沸点に非常に近い沸点を持つ異性体類を除去することを目的としている。さらに本発明の他の目的は、中鎖長-オレフィン原料中の2-アルキル置換-オレフィンを、  
-オレフィンの用途において-オレフィンの反応活性よりも低い反応活性を持つ異性体に、二重結合異性体化法で選択的に異性体化することにある。

本発明者は、中鎖長-オレフィン類中に不純物として含まれる2-アルキル置換異性体類、特に該-オレフィン類の沸点に非常に近い沸点を持つ異性体類、を中鎖長-オレフィン類から除去することにより、該中鎖長-オレフィン類を精製できることを見いだした。

従って、本発明は

(i) 一種以上の不純物を含み、該不純物の少なくとも一つが2-アルキル-オレフィン異性体である中鎖長直鎖型-オレフィンを供給する工程、

(ii) 該供給物を穏やかな条件下、固体酸触媒に接触させ、該異性体を選択的に二重結合異性体化する工程、

(iii) 場合により、該異性体化されたオレフィンを蒸留により分離する工程、

(iv) 実質上、2-アルキル-オレフィン異性体を含まない、中鎖長直鎖型-オレフィン原料を回収する工程、

を含んでなる、少なくとも一種の2-アルキル-オレフィン異性体を含む中鎖長直鎖型-オレフィンから、少なくとも一種の2-アルキル-オレフィン異性体を除去することで、中鎖長直鎖型-オレフィンを精製する方法を提供するものである。

本発明は中鎖長-オレフィン類に適用される。本明細書でこれまで使用されてきた中鎖長とは、5から8個、特に7個の炭素原子からなる炭素鎖を有していることを意味している。本発明の方法は、不純物として存在するものが例えば2,3,3-トリメチルブテンのようなある種の2-アルキル置換異性体類には適用できないが、それら異性体は一般には直鎖型異性体である中鎖長直鎖型-オレフィンから蒸留によって分離可能な程の沸点を有している。

また原料としての後の用途によっては、不純物として存在する2-アルキル置換-オレフィンの選択的二重結合異性化法で十分であろう。

言い換えれば、このようにして得られるメチル置換非末端オレフィンを主とする異性化オレフィンは、それが不純物として存在していてもなんら不都合を及ぼさない限り、それを原料中に残すことは可能であり、蒸留工程も必要としない。このようなことは、例えば、  
-オレフィンを使用する時、-オレフィンが示す反応性より、異性化されたオレフィンの反応性の方が十分に低い場合に於てはまるであろう。

時には(例えば、1-オクテン中の2-エチル-1-ヘキセン不純物)、蒸留工程が利用できないほどの沸点(例えば：n-オクテン：121.3、2-エチル-1-ヘキセン：120.0、3-メチル-2-ヘプテン：122.0)の場合がある。このような制約がある場合には、二重結合異性化された不純物(例では：3-メチル-2-ヘプテン)を原料中に残してもかまわなければ、本発明の方法だけが有用な方法となる。

本発明は同一炭素原子数を持つ中鎖長直鎖型-オレフィンの存在下、2-アルキル-オレフィン類を選択的に二重結合異性化することを基にしている。

純粋オレフィン類の触媒による異性化はそれ自体公知であるが、本発明者らは少なくとも一種の2-アルキル置換-オレフィンを不純物として含む中鎖長直鎖型-オレフィン原

10

20

30

40

50

料を、穏やかな条件下、固体酸触媒上を通過させると、不純物の二重結合異性化が予想外の選択性を持って起きることを見いだした。

本明細書中、本発明に關係して使用して来た選択性とは

( i ) 二重結合異性体への非常に高い転換率を伴う、実質上、全ての2-アルキル置換 - オレフィンの転換、および

( ii ) 実質上、中鎖長直鎖型 - オレフィンの転換は起きないこと、を意味している。

さらに、このような方法では、重要な要件は中鎖長直鎖型 - オレフィンの残留量(できるだけ高い方がよい)と2-アルキル- - オレフィンの残留量(できるだけ低くしなければならない)にあるため、二重結合異性体の収率は、臨界的でない。

本発明の方法では固体酸触媒が必要であるが、固体酸触媒類は多様であるがため、その酸性度(acidity scale)について範囲を設けることはできない。過度の酸性度を持つ触媒類は逆効果をもたらす傾向(例えば、直鎖型 - オレフィン類のオリゴマー化及び/または異性体化、2-アルキル- - オレフィン類のオリゴマー化)があり、一方、酸性度の不十分な触媒類は十分な活性を持たないであろう。唯一可能なことは、固体酸触媒が本発明の方法にとって適切なものであるか否かをチェックできる非常に簡便なスクリーニングテスト法を規定することである。

それは次の選定された条件(後述する)下での、純粋な原料類を用いて行う次の両方の試験に合致するものでなければならない。

( i ) 純粋な2-エチル置換 - オレフィンの転換率が95%、好ましくは99%、を超えており、生成物の80%、(最も好ましくは90%)、を超える部分が3-メチル-2-オレフィン二重結合異性体であり; また

( ii ) 純粋な直鎖型 - オレフィンの転換率が3%、好ましくは1%、未満であること。

好ましい触媒類として、( i ) 非フッ素化架橋スルホン酸樹脂類、及び( ii ) 直径4 nm以上の多孔開口部をもつゼオライトで、好ましくは該ゼオライト骨格のSi/Al原子比が10から100の間にあるもの、で両者共に酸型であるものを列挙できる。

このようなゼオライトは、当該技術分野では通常のことであるが、触媒の90重量%以下(通常は30%未満)の結合剤(例えば、アルミナ、またはシリカ-アルミナ)を用いて、任意の形に成形することができる。最も好ましい触媒類として、アンバーリスト15(Amberlyst-15)(アンバーリストは商標である。)、またはHZSM-5(ZSM-5の酸形態)を挙げることができる。

該選択的異性化反応は穏やかな条件下で行わなければならない。このような条件として、例えば-10 から+50、好ましくは20 から30の低温条件が含まれる。該異性化反応そのものは、相対的に温度には関係ないようであるが、中鎖長直鎖型 - オレフィンを巻き込んだ副反応は温度により増加するようである。また低圧または高圧(例えば、0.01から1 MPaまたは液相で操作を行うのが好ましい場合にはそれ以上の圧力)で反応を行ってよいが、穏やかな条件としてはまた大気圧も含まれる。比較的高速の液相空間時速(LHSV)で運転を行うことができるが、典型的なLHSVの値は1~50 l / l · h、好ましくはLHSVは10~20 l / l · hの範囲である。

該触媒が前述した選択された条件下での2つの試験を通過したものであれば、上記してきた条件とは異なる条件を選択できる。

ゼオライト触媒の活性が低下したら、該触媒を、場合によってはメタンまたは不活性ガスの存在下、水素ガスで処理してやるか、酸素を含む気流中で焼成してやるかで再活性化することが可能であり、両方法ともに400 から700の温度で実施する。

該触媒の活性が低下したら、好ましくは脂肪族タイプの非オレフィン性有機溶媒で150以下及び該溶媒の沸点以下で洗浄するか、または非常に強い酸溶液(例えばpH=0)で洗浄するかすれば、再活性化することができる。

本発明の方法ではまた、必要ならばいつでも、任意に蒸留工程を動かして該異性体化された不純物類を原料から分離することができる。このような蒸留工程は従来から使用されているものであり、さらに説明する必要はない。本発明では、異性体化された生成物の沸点が直鎖型 - オレフィンのそれと大きく異なる(例えば、3-メチル-2-ヘキセン: 主生成

10

20

30

40

50

物であるトランス異性体が95.2、シス異性体が97.3)ので簡単な蒸留法を採用することが可能である(例外として、上述した、n-オクテンと3-メチル-2-ヘプテンの分離がある。)

本発明を以下の実施例で説明する。

実施例 1 : H Z S M - 5 を用いた 1 - ヘプテンの精製

異性体化工程では以下の反応条件を測定した :

温度 : 30

圧力 : 0.1 MPa (大気圧)

LHSV : 10 l / l · h

使用触媒はアルミナ結合剤 (binder) 上に Z S M - 5 を沈殿させ (20 重量%のアルミナ上に 80 重量%の Z S M - 5 が存在する。)、1 / 16 インチ (1.6 mm) 径で、4 mm 長さのペレットに押し出し成形した Z S M - 5 (ゼオライト骨格中のシリコン / アルミニウム原子比 : 公称 = 2.5,  $^{29}\text{Si}$  NMR = 2.9) である。該触媒を、窒素雰囲気下 110 で活性化し、H Z S M - 5 としてさらによく知られている酸形態で使用した。

予備実験結果は次の通りであった。

(i) 2-エチル-1-ペンテンの転換率 : 95%より大きい

(ii) 1-ヘプテンの転換率 : 2%未満

上記条件で、1%の2-エチル-1-ペンテンを含む1-ヘプテン原料を H S M Z - 5 の上を通過させ、しかる後、生成物を蒸留した。不純物としての2-エチル-1-ペンテンの含有量が 0.01%未満である1-ヘプテンが約99%回収された。

実施例 2 : アムバーリスト 15 を用いての 1 - ヘプテンの精製

アムバーリスト 15 (1 mm 直径のビーズ ; エタノールで 3 回すすぎ洗いした後、ヘプテンで 3 回すすぎ洗したもの ; アムバーリストはローム アンド ハース社の商標) を触媒として使用した以外は、実施例 1 を繰り返し行った。結果は実質上、同一であった。

実施例 3 及び 4 : 1 - ヘキセンの精製

1-ヘキセン及び2-エチル-1-ブテンを使用した以外は、実施例 1 および 2 を繰り返し行った。結果は実質上、同じものであった。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	7/04	(2006.01)	C 0 7 C 7/04
C 0 7 C	7/148	(2006.01)	C 0 7 C 7/148
C 1 0 G	50/02	(2006.01)	C 1 0 G 50/02
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0
C 0 8 F	10/00	(2006.01)	C 0 8 F 10/00

(72)発明者 ボダール, フィリップ  
ベルギー・ビー 4 4 8 0 アンジ・リュオグランジュ 1 0 8

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 米国特許第 0 4 6 9 7 0 4 0 ( U S , A )  
特開昭 5 7 - 0 9 9 5 3 6 ( J P , A )  
米国特許第 0 3 6 8 6 2 5 0 ( U S , A )  
特開昭 5 5 - 0 8 8 8 5 7 ( J P , A )  
米国特許第 0 3 1 5 0 2 0 2 ( U S , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 11/02  
B01J 29/06  
B01J 29/40  
B01J 31/06  
C07C 5/25  
C07C 7/04  
C07C 7/148  
C10G 50/02  
C07B 61/00  
C08F 10/00