

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4172632号

(P4172632)

(45) 発行日 平成20年10月29日 (2008. 10. 29)

(24) 登録日 平成20年8月22日 (2008. 8. 22)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 29/08 (2006. 01)	B O 1 J 29/08 Z
C O 7 C 2/72 (2006. 01)	C O 7 C 2/72
C O 7 C 15/24 (2006. 01)	C O 7 C 15/24
C O 7 B 61/00 (2006. 01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-589138 (P2002-589138)	(73) 特許権者	599134676
(86) (22) 出願日	平成14年4月12日 (2002. 4. 12)		エクソンモービル・ケミカル・パテント・
(65) 公表番号	特表2004-530548 (P2004-530548A)		インク
(43) 公表日	平成16年10月7日 (2004. 10. 7)		アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 5 2 0
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/011327		- 5 2 0 0、ベイタウン、ベイウエイ・ド
(87) 国際公開番号	W02002/092225		ライブ 5 2 0 0
(87) 国際公開日	平成14年11月21日 (2002. 11. 21)	(74) 復代理人	100131543
審査請求日	平成17年4月8日 (2005. 4. 8)		弁理士 常光 克明
(31) 優先権主張番号	09/853, 273	(74) 代理人	100071010
(32) 優先日	平成13年5月11日 (2001. 5. 11)		弁理士 山崎 行造
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100104086
			弁理士 岩橋 赳夫
		(74) 代理人	100121762
			弁理士 杉山 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱アルミニウム化触媒を用いるアルキル化芳香族化合物の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単位格子寸法が 2. 4 4 0 乃至 2. 4 6 4 nm の範囲にあり、バルクシリカ：アルミナ比が 6. 5 乃至 1 0. 0 であり、非骨格アルミニウム含量が全アルミニウム含量に対し 0 乃至 2 5 % の範囲にある U S Y ゼオライトを含む 芳香族化合物のアルキル化反応用触媒。

【請求項 2】

前記 U S Y ゼオライトの単位格子寸法が 2. 4 4 6 乃至 2. 4 6 0 nm の範囲にある、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

バルクシリカ：アルミナ比が 6. 5 乃至 9. 0 の範囲にある、請求項 2 に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

発明の分野

本発明は、アルキル化芳香族化合物、例えば、アルキル化ナフタレン及び置換アルキル化ナフタレンの製造に関する。

【0 0 0 2】

発明の背景

良好な熱的及び酸化的特性を必要とする特定の種類の機能液用のアルキル化芳香族化合物流体がこれまで提案されてきた。例えば、米国特許第 4, 7 1 4, 7 9 4 号は、優れた熱的及び酸化的安定性、低い蒸気圧及び引火点、良好な流動性及び高い伝熱容量 (h e a t

10

20

transfer capacity) 及びモノアルキル化ナフタレンを熱媒油として使用するのに適する他の特性を有するモノアルキル化ナフタレンを開示する。モノアルキル化及びポリアルキル化ナフタレンの混合物を、合成機能液の主成分として用いることは、米国特許第4,604,491号に記載されている。米国特許第4,211,665号及び同第4,238,343号は、アルキル化芳香族化合物をトランス油として使用することが記載されている。

【0003】

アルキル化ナフタレンは、通常、酸性アルキル化触媒、例えば、フリーデル・クラフツ触媒（例えば米国特許第4,714,794号若しくは第4,604,491号に記載されている酸性クレー）、又はルイス酸（例えば、米国特許第4,211,665号及び同第4,238,343号に記載されているアルミニウムトリクロリド）の存在下、ナフタレン又は置換ナフタレンをアルキル化することにより製造される。芳香族化合物、例えばナフタレンの接触アルキル化に、圧潰された（collapsed）シリカーアルミナゼオライトを用いることは、米国特許第4,570,027号に開示されている。中間細孔寸法ゼオライト、例えばZSM-5、並びに大細孔寸法ゼオライト、例えば、ゼオライトL及びZSM-4を含む種々のゼオライトを、種々の単環式芳香族化合物、例えばベンゼンのアルキル化に用いることは、米国特許第4,301,316号に開示されている。

【0004】

アルキル化ナフタレンを主成分とする機能液の製造処方において、好ましいアルキル化ナフタレンはモノアルキル化ナフタレンであることが見出された。モノアルキル化ナフタレンは、その最終生成物の特性の組み合わせを最良にするためである。モノアルキル化ナフタレンは、対応する2置換又は多置換体と比較し、ベンジル位水素が少ないため、酸化安定性がより高く、そのためより好ましい機能液及び添加剤となる。更に、モノアルキル化ナフタレンはアルキル置換基が約14乃至約18個の炭素原子の鎖長である場合に、動粘度が約5乃至8 cSt（100℃）の望ましい範囲である。モノアルキル化ナフタレンは、従来のフリーデル・クラフツ触媒、例えば上述のような触媒、又はUSY等のゼオライトを用いることによって、アルキル化の程度がより高いナフタレンと混合することで得られるが、望みのモノアルキル化ナフタレンの選択性は、所望する程高くはない。

【0005】

本技術分野において、所望されるモノアルキル化ナフタレンの収率を向上させる開発が幾分なされてきた。

【0006】

Ashtonらの米国特許第5,034,563号は、嵩高いカチオンを含むゼオライトの使用を教示しており、完全に引用により本明細書に組み込まれる。例えば、半径が少なくとも約2.5 ÅのカチオンであるUSYを使用すると、所望の生成物に対する選択性が向上する。好適であると教示されているものは、水和された第IA族の金属カチオン、2価のカチオン（特に第IIA族の金属のカチオン）及び希土類元素のカチオンを含むゼオライトである。この特許には、ゼオライトと液体からなるスラリーを形成し、1時間攪拌し、デカンテーションし、交換操作を繰り返すことを含む手順によってUSYゼオライトにH⁺、NH₄⁺、及びNa⁺を加える実施例が含まれている。

【0007】

米国特許第5,177,284号は、アルファ：ベータ比が高く、向上した熱的及び酸化的安定性を含むアルキル化ナフタレン流体の望ましい特性について論じており、完全に引用により本明細書中に組み込まれる。Leらは、ゼオライトをスチーミングすること、アルキル化温度を低下させること、又は酸処理されたクレーを用いることを含むアルキル化ナフタレン生成物のアルファ：ベータ比に影響を及ぼすいくつかのパラメーターを見出した。実施例において、スチーミングされたUSY触媒は優れた結果を与えている。この特許は、塩基交換、アルカリ土類イオン交換により低下した活性を有するゼオライト、及びホウ素-ゼオライトベータを用いることについても開示している。

【0008】

米国特許第5,191,135号は、大細孔ゼオライト触媒、例えばゼオライトYを用いる場合、この反応において共給水 (co-feeding water) することへの効果について開示しており、完全に引用により本明細書に組み込まれる。供給量に対して1乃至3wt%の水を添加することによって、アルキル化反応は向上し、その効果はゼオライトの酸性部位の活性を抑制することによるとされている。

【0009】

米国特許第5,191,134号は、MCM-41を用いる類似のアルキル化プロセスを開示しており、完全に引用により本明細書中に組み込まれる。

【0010】

Arditoらの米国特許第5,457,254号は、アンモニウムとプロトン種の双方が存在することによって、長鎖モノアルキル化ナフタレンの製造に対する選択性が向上するナフタレンアルキル化法を開示しており、完全に引用により本明細書中に組み込まれる。

【0011】

本発明者らは、このアルキル化プロセスを更に向上させ、転化率と収率の双方に関して反応の効率を向上させる更なる研究を行った。

【0012】

本発明者らは、酸性条件における選択的イオン交換により脱アルミニウム化され、非骨格アルミニウムが除去された大細孔ゼオライトを含むアルキル化触媒により、脱アルミニウム化処理なしに、対応する触媒よりも、予期せぬ優れた活性がもたらされるということを見出した。発明者らはまた、ジフェニルオキシド、ジフェニルスルフィド、ジフェニルメタン及びビフェニル（これらに限定されるわけではない）を含む2の芳香環を含有する他の化合物のアルキル化にも本発明の触媒が効果的であることを見出した。

【0013】

発明の概要

従って、本発明は、長鎖アルキル置換芳香族化合物を含むアルキル置換芳香族化合物を製造する方法であって、酸性条件において選択的に脱アルミニウム化され、非骨格アルミニウムが除去された多孔質結晶性ゼオライトを含むアルキル化触媒の存在下、アルキル化反応条件において、少なくとも6個の炭素原子を有するアルキル化脂肪族基を有するアルキル化剤で、芳香族化合物をアルキル化することを含む方法を提供する。更に、本発明は単位格子寸法が約2.440乃至約2.464nm及びバルクシリカ：アルミナ比が約6.5乃至約10.0であり、非骨格アルミニウム含量が全アルミニウム含量に対し約0乃至約25%の範囲にあるUSYゼオライト含む触媒を提供する。

【0014】

詳細な説明

アルキル化芳香族化合物を製造するための出発物質には、芳香族化合物自体が含まれる。“芳香族化合物”という用語は、当業者には、限定されるわけではないが、ベンゼン、ピリジン、ナフタレンを含む少なくとも1の芳香環を有する任意の化合物を意味すると理解される。芳香族化合物は、無置換であってもよいし、又は、例えばハロゲン、アルキル、アルケニル、ニトロ、アミノ、アミド、カルボキシル、カルボキシアミド等（これらに限定されるわけではない）によって置換されているものであってもよい。ナフタレンには、ナフタレン自体に加えて、置換ナフタレン、例えば約8個までの炭素原子を含む1以上の短鎖アルキル基（例えばメチル基、エチル基若しくはプロピル基）などを含み得る置換ナフタレンも含まれる。好適なアルキル置換ナフタレンには、例えば、 α -メチルナフタレン、ジメチルナフタレン及びエチルナフタレンが含まれる。上記の理由から、アルキル化度のより高い物質よりも、得られるモノアルキル化生成物がより良好な熱的及び酸化的安定性を有するので、ナフタレン自体が好ましい。

【0015】

構造中に1又は2個の芳香環を含む芳香族化合物には、本発明の方法によってアルキル化可能なものもある。そのような化合物には、アルキルベンゼン、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、及びブ

ロピルベンゼンが含まれるが、これらに限定されるわけではない。また、他の2環式芳香族化合物、例えば、ジフェニルオキシド、ジフェニルスルフィド、ジフェニルメタン、ビフェニル、及びアルキル置換誘導体化合物等も含まれる。

【0016】

ナフタレンをアルキル化するために用いられるアルキル化剤には、ナフタレンをアルキル化することができる入手可能な1以上のアルキル化脂肪族基を有する脂肪族又は芳香族有機化合物が含まれるが、これらに限定されるわけではない。アルキル化基自体は、少なくとも約6個、好ましくは少なくとも約8個、さらに好ましくは少なくとも約12個の炭素原子を有する。機能液及び添加剤を製造するためには、アルキル化ナフタレンのアルキル基は、約12乃至約30個の炭素原子、特に好ましくは約14乃至約18個の炭素原子を有することが好ましい。好ましい種類のアルキル化剤には、必要な数の炭素原子を有するオレフィン、例えば、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、ヘプタデセン、及びオクタデセンが含まれる。オレフィンの混合物、例えば、 $C_{12}-C_{20}$ 又は $C_{14}-C_{18}$ オレフィンの混合物も有用である。分枝したアルキル化剤、特にオリゴマー化したオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等を含む軽質オレフィンのオリゴマー、例えばそれらのトリマー、テトラマー、ペンタマー等も有用であるが、これらに限定されるわけではない。使用され得る他の有用なアルキル化剤には、アルコール（モノアルコール、ジアルコール、トリアルコール等を含む）、例えば、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、及びドデカノール；及びアルキルハリド、例えばヘキシルクロリド、オクチルクロリド、ドデシルクロリド；及びより高分子量の同族体が含まれる。

【0017】

ナフタレンとアルキル化剤との間のアルキル化反応は、特定の半径を有するカチオンを含むゼオライト触媒の存在下において行われる。アルキル化生成物の分子寸法により、アルキル化生成物がゼオライトから脱離するためには、ゼオライトの細孔寸法は比較的大きいことが必要とされ、即ちゼオライトの細孔寸法が比較的大きいことが必要とされることを意味し、これは長鎖アルキル化剤による拡散の制限を低減させる傾向にもなる。大細孔寸法ゼオライトは、この目的に対して最も有用なゼオライト触媒となるが、一方以下に記載するように、非常に拘束されている中間細孔寸法ゼオライトも少量ながら用いることができる。大細孔寸法ゼオライトには、ゼオライト、例えばフォージャサイト（*faujasite*）、合成フォージャサイト（ゼオライトX及びY）、ゼオライトL、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-20、ZSM-68、モルデナイト（*mordenite*）、及びオフレイト（*offretite*）が含まれるがこれらに限定されるわけではない。これらゼオライトは一般に本発明の目的に有用であり、分子構造中に12員環の酸素環系を有していること、及び少なくとも7.4 Åの最小寸法を有する細孔が存在することにより特徴付けられる。これらは、FriletteらによるJ. Catalysis 第67巻、218-222頁（1981年）に記載されている。更に、Chenらの“Shape-Selective Catalysis in Industrial Applications”（Chemical Industries, 第36巻）Marcel Dekker Inc., New York 1989年、ISBN 0-8247-7856-1；及びHoelderichらのAgnew. Chem. Int. Ed. Engl. 第27巻、226-246頁（1988年）、特にpp. 226-229も参照のこと。大細孔寸法ゼオライトは、およそ2以下の“拘束係数（Constraint Index）”、大部分の場合には約1以下の拘束係数によって特徴付けられ得る。12員環の細孔開口部によって特徴付けられる構造を有するゼオライトであるゼオライトベータは、この種のゼオライトに含まれているが、一方、特定の環境下では、この種のゼオライトに特徴的な上限値であるおよそ2に近づく拘束係数を有することになる。拘束係数を測定する方法は、一般的なゼオライトに関する値と共に、米国特許第4,016,218号に記載されており、また、拘束係数の重要性は米国特許第4,861,932号に記載さ

10

20

30

40

50

れており、試験法及びその解釈について説明を参照することができる。

【0018】

構造が酸素の10員環であり、一般に中間細孔寸法ゼオライトとみなされるゼオライトは、それらの構造があまり拘束されない場合は、本発明のアルキル化反応に対して効果的な触媒ともなり得る。従って、ZSM-12（拘束係数が2）等のゼオライトは本発明の方法に有用な触媒となり得る。MCM-22として認識されるゼオライトは、本発明に有用な触媒となる。MCM-22は、1988年10月6日に出願された米国特許出願第07/254524号及び国際特許出願PCT/US88/04251号にも記載されており、このゼオライトの説明についてはこれらの文献を参照することができる。従って、C1が約3までのゼオライトは一般に有用な触媒であり得るが、一方この活性は、アルキル化剤の選択、特にゼオライトを選択する際に拡散制限（diffusion limitations）を課す因子であるアルキル化剤の鎖長に依存することが見出されている。MCM-49及びMCM-56も本発明に有用な触媒となる。

10

【0019】

モノアルキル化ナフタレンを製造するために非常に有用なゼオライトには、通常はUSYと称される、超安定Yがある。この物質が水和されたカチオンを含む場合には、優れた選択性で、良好な収率にてアルキル化の触媒となる。ゼオライトUSYは、石油のクラッキング用の触媒として商業的に大量に入手することができる物質である。これは、ゼオライトYを繰り返しアンモニウム交換及び制御されたスチーミング処理により安定化させることにより得られる。ゼオライトUSYの製造方法は、米国特許第3,402,966号、3,923,192号、及び3,449,070号に記載されており、Wojciechowskiの“Catalytic Cracking, Catalysts, Chemistry and Kinetics”（Chemical Industries, 第25巻）、Marcel Dekker, New York, 1986年、ISBN 0-8247-7503-8も参照することができ、ゼオライトUSYの説明、調製及び特性についてこれらの文献を参照することができる。

20

【0020】

約0.2乃至約0.4ミクロンの範囲の小結晶Yゼオライトを用いることも好ましいが、より一般的なYゼオライト結晶である約0.6乃至約1.3ミクロンの範囲の物質も用いられる。

30

【0021】

アルキル化反応条件には、約100℃乃至約400℃の範囲の温度、約0.2乃至約25気圧の圧力、及び約0.1乃至約10の範囲の重量時間空間速度（weight hourly space velocity）が含まれる。アルキル化可能な芳香族化合物：アルキル化剤のモル比は約0.1：1乃至約50：1の範囲である。

【0022】

本発明のある実施態様に準じ、単位格子寸法が約2.440乃至約2.464nm、バルクシリカ：アルミナ比が約6.5乃至約10.0及び非骨格アルミニウム含量がバルクアルミニウムの約25%未満であるUSYゼオライトを含む芳香族化合物アルキル化触媒が提供される。

40

【0023】

本発明の他の実施態様に準じ、単位格子寸法が約2.446乃至約2.460nm、バルクシリカ：アルミナ比が約6.5乃至約9.0及び非骨格アルミニウム含量がバルクアルミニウムの約25%未満であるUSYゼオライトを含む芳香族化合物アルキル化触媒が提供される。このような触媒組成において、アンモニウムのプロトン種に対するモル比は、約80：20乃至約20：80の範囲内にある。

【0024】

実施例1

H⁺/NH₄⁺ USY結晶サンプルの調製

この触媒を調製するために、シリカ／アルミナ比が5.5、及び単位格子寸法が24.5

50

4 Åの市販のNa型USYを用いた。Na型USYは、pH約5.5にて、1M硫酸アンモニウム溶液で2回、アンモニウム交換を行い、脱イオン水(10cc/gゼオライト)にて洗浄した。その後、湿った状態のUSYゼオライトをオーブン中で120℃にて一晩乾燥させた。生成物を350℃にて3時間空気焼成(5ccの空気/gゼオライト/分)して、残留水及びアンモニア濃度を調整した。USYの特性を表1に示す。

【0025】

実施例2

脱アルミニウム化 H^+ / NH_4^+ USY結晶サンプルの調製

この触媒の調製するために、シリカ/アルミナ比が5.5、及び単位格子寸法が24.5 Åの市販のNa型USYを用いた。Na型USYは、35wt%固形分濃度を目標として脱イオン水(DI)によりスラリー化した。30wt%溶液の硫酸アンモニウムを調製し、20wt%H₂SO₄溶液を用いてpHを4.0に調節した。pH4.0の硫酸アンモニウム溶液をUSYスラリー(ゼオライト1g当たり1.3gの30%硫酸アンモニウム溶液)へ徐々に加え、溶液全体のpHを4.0に調節した。交換したUSYゼオライトを濾過し、脱イオン水(10cc/gゼオライト)にて洗浄した後、オーブン中で120℃にて一晩乾燥させた。この生成物を350℃にて3時間で空気焼成(5cc 空気/gゼオライト/分)した。最終的な触媒の特性を表1に示す。

10

【0026】

実施例3

脱アルミニウム化 H^+ / NH_4^+ USY結晶サンプルの調製

この実施例に対する調製手順は、交換pHを3.5としたこと以外は、実施例2と殆ど同様である。最終的な触媒の特性を表1に示す。

20

【0027】

実施例4

脱アルミニウム化 H^+ / NH_4^+ USY結晶サンプルの調製

この実施例に対する調製手順は、交換pHを3.0としたこと以外は、実施例2及び3と殆ど同様である。最終的な触媒の特性を表1に示す。

【0028】

【表1】

表1
H⁺/NH₄⁺ USY 結晶サンプルの調製

説明	Na ⁺ USY	H ⁺ /NH ₄ ⁺ USY	H ⁺ /NH ₄ ⁺ USY	H ⁺ /NH ₄ ⁺ USY	H ⁺ /NH ₄ ⁺ USY
実施例 No.	出発物質 USY	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
NH ₄ ⁺ 交換のための 交換 pH	—	5-6	4.0	3.5	3.0
焼成温度℃	—	350	350	350	350
N、wt%	—	0.67	0.37	0.70	0.63
S、wt%	—	0.30	0.1	<0.06	<0.06
灰分、wt%	95.7	92.0	92.8	91.3	82.7
表面積 m ² /g	808	829	740	808	861
Na、wt%	2.9	0.4	0.6	0.5	0.3
SiO ₂ 、wt%	70.2	69.1	67.7	70.8	74.3
Al ₂ O ₃ 、wt%	22.0	21.3	20.4	17.5	14.7
バルク SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比 (モル)	5.4	5.5	5.6	6.9	8.6
XRD による単位 格子寸法(Å)	24.56、24.54	24.54	24.54	24.52	24.48
(a) XRD による SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比 (モル)	7.0-7.6	7.6	7.6	8.1	9.6
(b) NMR による SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比 (モル)	8.8	—	8.8	9.1	9.7

(a) : SiO₂/Al₂O₃ モル比は、D. W. Breck の刊行物 “Zeolite Molecular Sieves, Structural Chemistry and Use” John Wiley Publisher, N. Y., p. 911 (1974 年) に基づいて計算した。Breck の対応関係は、Na⁺ 型 USY について開発された。Breck の対応関係を Na⁺ 型 H⁺/NH₄⁺ USY に適用しても、正しい SiO₂/Al₂O₃ 比が得られるとは限らないが、データは²⁹Si NMR の結果と整合性のあ

る傾向を明らかに示している。
(b) : E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, 及び G. Engelhardt による文献 “J. Am. Chem. Soc.” 第 103 巻, p. 4992 (1981 年) に基づいて、²⁹Si NMR から SiO₂/Al₂O₃ モル比を計算した。

【0029】

上記の結果は、pH 3.5 以上での硫酸アンモニウム交換によって、単位格子寸法はある程度一定 (24.54 Å 乃至 24.52 Å にのみ変化) であるが、USY 中のアルミニウム (Al) 種の一部が除去されることを示している。単位格子寸法が一定であるということは、骨格 SiO₂/Al₂O₃ モル比、例えば骨格 Al 含量はある程度一定であることを

意味する。この結果は、pH 3.5でのアンモニウム交換の際に、USY中の非骨格Alを選択的に除去し得ることを示唆している。pH 3.0でのアンモニウム交換によれば、非骨格Alだけでなく、骨格アルミニウムの一部も除去されている。NMRにより測定された $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比も、pH 3.5でのアンモニウム交換により非骨格Alを選択的に除去することができ、pH 3.0でのアンモニウム交換によれば骨格アルミニウム及び非骨格Alの双方が除去され得るということを示している。

【0030】

脱アルミニウム化の程度は、以下のように評価し得る。例えば、100gの Na^+ 型USY（100%固形分を基準）を上記実施例の交換に付す場合、交換の間にUSY中の SiO_2 含量は一定であると仮定して（この仮定は SiO_2 が酸性溶液に溶解しないため、理

10

【0031】

【表2】

表2

H^+/NH_4^+ USY 結晶サンプルの骨格及び非骨格Alの脱アルミニウム化の概算

交換 pH	NaUSY 出発原料	pH 4 交換	pH 3.5 交換	pH 3.0 交換
	USY	実施例 2	実施例 3	実施例 4
全 SiO_2 、g	73.8	73.8	73.8	73.8
全 Na_2O 、g	3.1	0.6	0.5	0.3
全 Al_2O_3 、g	23.1	22.2	18.2	14.6
骨格由来の Al_2O_3 ^(a) (g)	14.7	14.7	14.3	13.7
非骨格由来の Al_2O_3 ^(b) (g)	8.4	7.5	3.9	0.9
骨格からの 脱アルミニウム化 wt%	基準	0%	3%	7%
非骨格からの 脱アルミニウム化 wt%	基準	11%	54%	89%

20

30

(a)：全重量は、100%固形分基準で出発原料Na-USY100gを基準としている。アンモニウム交換は、 Al_2O_3 及び Na_2O の多少の損失を生じており、従って、交換したサンプルに対し全量は100gよりも少なくなっている。

40

(b)：骨格Al含量は、E. Lipmaa, M. Maegi, A. Samoson及びG. Englehardtの文献“J. Am. Chem. Soc.”第103巻、4992頁（1981年）に基づいて、 ^{29}Si NMRによって求めた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比から計算した。

(c)：非骨格Al含量は、全 Al_2O_3 含量と骨格Alに対応する Al_2O_3 含量との差の概算である。

【0032】

実施例 5

H^+/NH_4^+ USY 結晶サンプルの触媒評価

50

アルキル化ナフタレン潤滑油を主とする原料油 (l u b e b a s e s t o c k s) を製造するために、長鎖 α -オレフィンによるナフタレンのアルキル化について、実施例 2 乃至 4 の 3 種の H^+ / NH_4^+ U S Y サンプルの評価を行った。アルキル化実験を、触媒 3. 7 w t % と 1. 2 : 1 モル比の α -C₁₆ オレフィン : ナフタレン 9 6. 3 w t % を用いて攪拌容器中で行った。その後、容器内の反応物質を窒素雰囲気下で、2 0 0 °C まで加熱した後、その温度で 2 時間保持した。その後、全液体生成物をガスクロマトグラフィーを用いて分析し、未反応のナフタレン、オレフィン、モノアルキラート及びジアルキラートを測定した。結果を表 3 にまとめて示す。

【0033】

【表 3】

10

表 3

H^+ / NH_4^+ U S Y 結晶サンプルの触媒性能 対 脱アルミニウム化

	実施例 2	実施例 3	実施例 4
交換 pH	pH4. 0	pH3. 5	pH3. 0
ナフタレン転化率 wt%	85. 4	94. 7	94. 7
全潤滑油収率、wt%	84. 8	92. 4	95. 1
生成物分布、wt% モノアルキル化物+ ジオレフィン	77. 7	85. 8	79. 8
ジアルキル化物	7. 1	6. 6	15. 3
未反応ナフタレン	4. 7	1. 7	1. 7
未反応オレフィン	10. 5	5. 9	3. 2

20

30

【0034】

表 3 の結果は、交換条件がアルキル化ナフタレン触媒の性能において重要な変数の 1 つであることを示している。p H 3. 5 以下での硫酸アンモニウム交換は、それによってナフタレン転化率が 9. 3 w t % (8 5. 4 % から 9 4. 7 %) 向上し、対応する潤滑油の収率は向上しているため好ましい。このことは、バッチ反応の最後で未反応出発物質の含量を低下させて、未反応の反応体の回収プロセスを向上させることにもなる。

【0035】

上記 U S Y サンプルの触媒性能は、表 4 に示す U S Y 中の非骨格 A l (いわゆる “ 廃 A l ” (j u n k A l)) の脱アルミニウム化に関連する。p H 3. 5 以下でのアンモニウム交換によって、U S Y 中の非骨格 A l 又は他の吸蔵崩壊物 (o c c l u d e d d e b r i s) が選択的に除去される。

40

【0036】

【表 4】

表 4

H⁺/NH₄⁺ USY 結晶サンプルの触媒性能 対 脱アルミニウム化

交換 pH	200℃における 転化率、wt% @200℃	骨格からの 脱アルミニウム化wt%	非骨格からの 脱アルミニウム化wt%
NaUSY	—	基準	基準
pH4.0 交換	85.4	0	11
pH3.5 交換	94.7	3	54
pH3.0 交換	94.7	7	89

10

【0037】

脱アルミニウム化USYについて観察された利点は、吸蔵物質、例えば非骨格Al、トラップされたスルフェート及びその他の崩壊物を除去することであろうと考えられる。理論によって拘束されることを望むわけではないが、本発明者らはUSY結晶の内部において、長鎖アルキルオレフィンによるナフタレンのアルキル化は、液相中で嵩高い分子の拡散によって著しく妨げられると考えられる。USYの内部に吸蔵された物質を除去することによって、そのような拡散は促進され得ると考えられる。その結果、反応性が向上する。この考え方は、触媒活性を向上させるために、骨格Alではなく、非骨格Alを除去することが重要であるという本発明者らの観察と一致する。

20

【0038】

実施例 6

[H⁺/NH₄⁺]USY/シリカクレ-噴霧乾燥触媒の調製及び評価

実施例 2 及び 3 に記載した手順によって調製したアンモニウム交換USYを用いて、触媒を調製した（それぞれ実施例 6-1 及び 6-2）。

30

【0039】

アンモニウム交換USYをスラリー化し、ボールミルに16時間かけて、平均粒子寸法を5μ以下とした。ミルにかけたUSYスラリー40部、コロイダルシリカ30部及びカオリンクレ-30部の物理的混合物をスラリー化し、均一な混合物とした。すべての成分は、固形分100%基準の重量部を基にブレンドした。十分な量の脱イオン水を加えて、噴霧乾燥可能な混合物（約32乃至34wt%の固形分）とした。混合物を噴霧乾燥して、粒子寸法が約70μの微細な球状粒子とした。それから噴霧乾燥生成物を400℃にて3時間空気焼成した。最終的な触媒の特性を表5に示す。

【0040】

触媒充填率を5%とすること以外は、実施例 5 と同様の条件にて、[H⁺/NH₄⁺]USY/シリカクレ-触媒のアルキル化反応についての評価を行った。プロセスの結果を表5に纏める。

40

【0041】

【表 5】

表 5
 $[H^+/NH_4^+]$ USY／シリカークレー触媒の特性と性能
 アンモニウム交換 pH の影響 (5.0wt%触媒の充填)

	実施例 6-1 $[H^+/NH_4^+]$ USY／シリカークレー	実施例 6-2 $[H^+/NH_4^+]$ USY／シリカークレー
触媒特性		
交換 pH	4.0	3.5
焼成温度、°C	400	400
N、wt%	0.02	0.06
S、wt%	0.14	0.14
灰分、wt%	90.8	86.3
Na、wt%	0.4	—
表面積、m ² /g		
	—	273
触媒性能		
ナフタレン転化率、wt%	80.5	89.2
全潤滑油収率、wt%	82.5	83.4
	生成物分布、wt%	
モノアルキル化物+ ジオレフィン	58.6	68.1
ジアルキル化物	23.9	15.3
未反応ナフタレン	6.3	3.5
未反応オレフィン	11.2	13.5

【0042】

表 5 の結果は、交換 pH が最終的な触媒活性に著しく影響を及ぼし得ることを示している。pH 3.5 以下における硫酸アンモニウム交換は、ナフタレンの転化率を 8.7 wt% (80.5% から 89.2% へ) 向上させ、対応するモノアルキレートの収率を向上させているので、好ましい。

【0043】

実施例 7

$[H^+/NH_4^+]$ USY／シリカークレー噴霧乾燥触媒の調製及び評価

実施例 3 に記載の手順に従って、pH 3.5 にてアンモニウム交換した NH_4^+ 型 USY を用いて、この触媒調製を行った。アンモニウム交換 USY をスラリー化し、ボールミルに 16 時間かけて、平均粒子寸法を 5 μ 以下とした。ミルにかけた USY スラリー 75 部、コロイダルシリカ 20 部及びカオリンクレイ 5 部の物理的混合物をスラリー化し、均一な混合物とした。すべての成分は、固形分 100% 基準の重量部に基づいてブレンドした。十分な量の脱イオン水を加えて、噴霧乾燥可能な混合物 (約 32 乃至 34 wt% の固形分) とした。混合物を噴霧乾燥して、粒子寸法が約 70 μ の微細な球状粒子とした。その後、噴霧乾燥生成物を 3 つのサンプルに分け、それぞれ 250°C、350°C 及び 538°C にて 3 時間空気焼成した。最終的な触媒の特性を表 6 に示す。

【0044】

上記の $[H^+ / NH_4^+]$ USY／シリカークレー触媒について、触媒充填率を3.7wt%とすること以外は実施例6と同様の条件でのアルキル化反応について評価した。プロセスの結果を表6に纏める。

【0045】

【表6】

表6
 $[H^+ / NH_4^+]$ USY／シリカークレー触媒の特性と性能
 焼成温度の影響
 (3.7wt% 触媒の充填)

	実施例 7-1 $[H^+ / NH_4^+]$ USY／シリカークレー	実施例 7-2 $[H^+ / NH_4^+]$ USY／シリカークレー	実施例 7-3 $[H^+ / NH_4^+]$ USY／シリカークレー
触媒特性			
交換 pH	3.5	3.5	3.5
焼成温度、℃	250	350	538
N、wt%	0.64	0.30	0.02
S、wt%	0.08	0.08	0.08
表面積、m ² /g	—	—	478
触媒性能			
ナフタレン転化率、wt%	91.0	94.4	93.8
全潤滑油収率、wt%	85.8	95.3	93.9
	生成物分布、 wt%	生成物分布、 wt%	生成物分布、 wt%
モノアルキル化物+ オレフィン	82.2	86.6	79.7
ジアルキル化物	3.6	8.7	14.2
未反応ナフタレン	2.9	1.8	2.0
未反応オレフィン	11.3	2.9	4.1

【0046】

この実施例は、 $[H^+ / NH_4^+]$ USY／シリカークレー触媒における H^+ の NH_4^+ に対する割合を変えることによって、触媒活性及び選択性を更に変えることができることを示している。焼成温度を調節することによって、残存Nの濃度は約0.64wt%から約0.02wt%へ変動した。触媒がよりNを含むにつれ、触媒の活性は低下し、モノアルキル化反応体への選択性は増加する傾向がある。これらの観察結果は、Arditoらの(2)に報告した先の結果に対応する。好ましいNの濃度の範囲は、Arditoらが先にクレームしたものと似ており、アンモニウムのプロトン種に対する割合は、80：20乃至20：80のモル比の範囲内である。

【0047】

実施例 8

ゼオライト充填率の効果

実施例 6 及び 7 は、同様の成分を有する触媒を含んでいるが、組成、特にゼオライト含量が大きく異なっている。ゼオライト含量が約 40 wt % から約 75 wt % へ増加するにつれて、触媒活性は実質的に向上している。以下の表に示すように、触媒の相対的な反応性がゼオライト含量に比例するという点で、触媒活性は主として U S Y によってもたらされている。

【0048】

【表 7】

10

	実施例 6-2 40 wt% USY	実施例 7-2 75 wt% USY
評価のための触媒充填	5 wt%	3.7 wt%
転化率 @2 時間	89.2 wt%	94.4%
USY 充填比	1.0	1.39
相対的な反応性	1.0	1.43

20

【0049】

ゼオライト含量が高く、活性の高い U S Y を含む触媒は、商業的実用性に関して有利である。各バッチ反応の後で、触媒を濾過し、廃棄することが必要である。各バッチ反応における総触媒装填量を（約 5 wt % から約 3 - 3.7 wt % に）低下させることによって、濾過工程に要する時間はかなり短縮され、触媒廃棄にかかるコストも低減され得る。

【0050】

実施例 9

高い単位格子寸法 U S Y を用いる $[H^+ / NH_4^+]$ U S Y / シリカークレー触媒の調製及び評価

30

この触媒調製には、シリカ／アルミナ比が 5.5 で、単位格子寸法が 24.60 Å の市販の Na 型の U S Y を用いた。Na 型の U S Y は、実施例 3 において説明した手順によって、pH 3.5 にてアンモニウム交換した。アンモニウム交換した U S Y をスラリー化し、ボールミルに 16 時間かけて、平均粒子寸法を 5 μ 以下とした。ミルにかけた U S Y スラリー 75 部、コロイダルシリカ 20 部及びカオリンクレー 5 部の物理的混合物をスラリー化し、均一な混合物とした。すべての成分を、固形分 100 % 基準の重量部に基づいてブレンドした。十分な量の脱イオン水を加えて、噴霧乾燥可能な混合物（約 32 乃至 34 wt % の固形分）とした。混合物を噴霧乾燥して、粒子寸法が約 70 μ の微細な球状粒子とした。その後、噴霧乾燥生成物を 350 °C にて 3 時間空気焼成した。最終的な触媒の特性を表 7 に示す。 $[H^+ / NH_4^+]$ U S Y / シリカークレー触媒は、触媒充填率を約 3.0 wt % としたこと以外は、実施例 5 と同様の条件にてアルキル化反応について評価した。試験の結果は、実施例 7-2 の手順により調製した触媒と比較した。

40

【0051】

【表 8】

表 7
 $[H^+/NH_4^+]$ USY／シリカークレー触媒の特性と性能
 出発物質 USY の単位格子寸法の影響
 (3.0 wt%触媒充填)

	実施例 9 $[H^+/NH_4^+]$ USY／シリカークレ -	実施例 7-2 $[H^+/NH_4^+]$ USY／シリカークレ -
触媒特性		
Na-USY 単位格子寸法	24.60	24.54
焼成温度、℃	350	350
N、wt%	0.34	0.65
S、wt%	0.11	0.07
灰分、wt%	81.0	94.9
Na、wt%	0.5	0.6
表面積、m ² /g	573	529
触媒性能		
ナフタレン転化率、 @2時間 wt%	93.4	88.2
全潤滑油収率、wt%	—	87.2
生成物分布、wt%		
モノアルキル化物+ ジオレフィン	—	78.4
ジアルキル化物	8.4	8.8
未反応ナフタレン	2.1	3.8
未反応オレフィン	—	9.0

【0052】

上記の例は、出発Na-USY結晶の単位格子寸法を変えることによって触媒活性及び選択性を変えることができることを示している。より大きな単位格子寸法USY結晶を用いることによって、本発明者らは触媒活性を幾分向上させることができた。アルキル化ナフタレン合成における触媒性能への単位格子寸法の影響は、これまで他者によって見出されていなかった。

【0053】

実施例 10

H^+/NH_4^+ USY触媒を用いるアルキルジフェニルスルフィドの調製

以下の手順に基づいて H^+/NH_4^+ USY／触媒を調製した。シリカ／アルミナ比5.9、及び単位格子寸法24.62 Åの市販のNa型USYを本発明の調製に用いた。Na型USYは35wt%固形分濃度を目標に水を用いてスラリー中で生成した。30wt%の硫酸アンモニウム水溶液を調製した。硫酸アンモニウム水溶液をUSYスラリー（1gのゼオライトに対して1.3gの30%硫酸アンモニウム溶液）にゆっくり加えた。そ

の後、U S Y／硫酸アンモニウムスラリーのp Hを攪拌しながら2 0 w t % H₂ S O₄ 溶液を用いて3. 1に調整した。交換U S Yゼオライトを濾過し、水で洗浄した。その後、U S Yを硫酸アンモニウム溶液（p H 2. 0 溶液、1 g のゼオライトに対して0. 3 g の3 0 %硫酸アンモニウム溶液）を用いてベルトフィルターにて1 回以上交換し、広範囲に洗浄し、濾過した。濾過物を1 7 0 °Cで噴霧乾燥した。その後、その物質を大気圧で5 0 0 °Cの回転焼成器中で焼成した。最終的な触媒の性質は以下の通りである。

【0 0 5 4】

【表 9】

単位格子寸法、Å	24. 55
N、wt%	1. 33
S、wt%	0. 09
灰分、wt%	93. 0
Na、wt%	0. 32
表面積、m ² /g	849
SiO ₂ 、wt%	81. 1
Al ₂ O ₃ 、wt%	16. 7
バルク SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比（モル）	8. 24
NMR による SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比（モル）	8. 7
全バルク Al に対する非骨格 Al の wt%	5. 3

【0 0 5 5】

ジフェニルスルフィドを長鎖 α-オレフィンにてアルキル化してアルキル化ジフェニルスルフィド潤滑油を主成分とする原料油を調製する反応について、上記 H⁺／NH₄⁺ U S Y 触媒を評価した。1-ヘキサデセン（2 2 4 g）、ジフェニルスルフィド（1 8 6 g）及び H⁺／NH₄⁺ U S Y 触媒（1 3. 4 g）を反応フラスコに加え、窒素雰囲気にて2 2 0 °Cまで加熱した。5 時間後、反応物質を冷却し、ケイ藻土濾材（C e l i t e 5 4 5）の床を介して濾過することによって触媒を除去した。その後、濾液を1 9 6 °Cまで加熱し、4-mm H g 絶対圧にて蒸留して未反応物質（6 8. 2 g）を回収した。最終生成物は、9 4 %のモノアルキレート及び6 %のジアルキレートを含んでおり、以下のような物理的特性を有していた。

【0 0 5 6】

4 0 C K V, c S t : 2 7. 2 7

1 0 0 C K V c S t : 4. 8 7 1

粘度係数 : 1 0 0

流動点 °C : - 4 2

アルキル化生成物は、その物質が合成潤滑油である原料油用の機能液又は添加剤として有用であることが示唆される好適な V I 及び流動点を示している。

【0057】

実施例 11

[H^+/NH_4^+] USY/シリカーアルミナクレ－触媒を用いるジフェニルオキシドの調製

[H^+/NH_4^+] USY/シリカーアルミナクレ－触媒を以下の手順により調製した。シリカ/アルミナ比が5.5、単一格子寸法が24.54 ÅであるUSYをpH3.2にてアンモニウム交換した。アンモニウム交換したUSYをスラリー化し、ボールミルに16時間かけて、平均粒子寸法を5 μ以下とした。ミルにかけたUSYスラリー75部、コロイダルシリカ16.7部、ギ酸解膠アルミナ (formic acid peptized alumina) 3.3部及びカオリンクレ－5部の物理的混合物をスラリー化し、均一な混合物とした。すべての成分は、固形分100%基準の重量部に基づいてブレンドした。十分な量の脱イオン水を加えて、噴霧乾燥可能な混合物(約32乃至34wt%の固形分)を生成した。混合物を噴霧乾燥して、約平均粒子寸法が70 μの微細な球状粒子とした。その後、噴霧乾燥生成物を350℃にて3時間空気焼成した。

10

【0058】

長鎖α-オレフィンによりジフェニルオキシドをアルキル化してアルキル化ジフェニルオキシド潤滑油を主成分とする原料油を調製する反応について、上記の触媒を評価した。ジフェニルオキシド(425 g)、活性炭(3.81 g)及び触媒(19.0 g)を反応フラスコに加え、窒素雰囲気にて200℃まで加熱した。1-ヘキサデセン(336 g)を2時間以上かけてでフラスコに滴下した。更に40分間保持した後、反応物質を冷却し、ケイ藻土濾材(Celite 545)の床を介して濾過することにより触媒を除去した。濾液を240℃まで加熱し、10-mmHg絶対圧にて蒸留して未反応物質を回収した。最終生成物(558 g)は、97%のモノアルキレート及び3%のジアルキレートを含んでおり、以下のような物理的特性を有していた。

20

【0059】

40℃ KV cSt : 23.29

100℃ KV cSt : 4.361

粘度係数 : 90

流動点(℃) : -45

アルキル化生成物は、その物質が合成潤滑油である原料油用の機能液又は添加剤として有用であることが示唆される好適なVI及び流動点を示している。

30

【0060】

実施例 12

H^+/NH_4^+ USY触媒を用いるアルキル化ジフェニルの調製

ジフェニルを長鎖α-オレフィンによりアルキル化してアルキル化ジフェニル潤滑油を主成分とする原料油を調製する反応における、実施例10からの H^+/NH_4^+ USY触媒を評価した。1-ヘキサデセン(224 g)、ジフェニル(154 g)及び H^+/NH_4^+ USY触媒(19.9 g)を反応フラスコに加え、窒素雰囲気にて140℃まで加熱した。5時間後、反応体の81%がアルキレートに転化されており、反応物質を冷却して、ケイ藻土濾材(Celite 545)の床を通して濾過することによって触媒を除去した。濾液を192℃まで加熱し、4-mmHg絶対圧にて蒸留して未反応物質を回収した。最終生成物は、96%のモノアルキレート及び4%のジアルキレートを含んでおり、以下のような物理的特性を有していた。

40

【0061】

40℃ KV cSt : 32.17

100℃ KV cSt : 5.157

粘度係数 : 83

流動点(℃) : -45

アルキル化生成物は、その物質が合成潤滑油である原料油用の機能液又は添加剤として有用であることが示唆される好適なVI及び流動点を示している。

50

【0062】

実施例13

H^+ / NH_4^+ U S Y触媒を用いるアルキルジフェニルメタンの調製

ジフェニルメタンを長鎖 α -オレフィンによりアルキル化してアルキル化ジフェニルメタン潤滑油を主成分とする原料油を調製する反応について、実施例10からの H^+ / NH_4^+ U S Y触媒を評価した。1-ヘキサデセン(224 g)、ジフェニルメタン(168 g)及び H^+ / NH_4^+ U S Y触媒(20.7 g)を反応フラスコに加え、窒素雰囲気にて200℃まで加熱した。5時間後、反応体の92%がアルキレートに転化されており、反応物質を冷却して、ケイ藻土濾材(Celite 545)の床を通して濾過することによって触媒を除いた。濾液を184℃まで加熱し、4-mmHg絶対圧にて蒸留して未反応物質を回収した。最終生成物は、95%のモノアルキレート及び5%のジアルキレートを含んでおり、以下のような物理的特性：

40℃ KV cSt : 21.47

100℃ KV cSt : 4.383

粘度係数 : 113

流動点(℃) : -48

を有していた。アルキル化生成物は、その物質が合成潤滑油として有用であることが示唆される好適なVI及び流動点を示している。

フロントページの続き

- (74)代理人 100126767
弁理士 白銀 博
- (74)代理人 100122839
弁理士 星 貴子
- (74)代理人 100118647
弁理士 赤松 利昭
- (72)発明者 ティムケン、ハイ・キュン・シー
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94706、アルバニー、ポモナ・アヴェニュー 710
- (72)発明者 チェスター、アーサー・ダブリュー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08003、チェリー・ヒル、カントリー・クラブ・ロード 517
- (72)発明者 アーディート、スーザン・シー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07712、オーシャン、エス・ワナマッサ・ドライブ 1405
- (72)発明者 ヘイグマイスター、マーク・ピー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07005、ブーントン、ターキー・ヒル・ロード 10

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特表平09-507847 (JP, A)
特開平05-138031 (JP, A)
特表2003-528835 (JP, A)
米国特許第05013699 (US, A)
米国特許第05208197 (US, A)
特表平09-507479 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 29/08
C07C 2/72
C07C 15/24
C07B 61/00
CA(STN)