

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5551611号
(P5551611)

(45) 発行日 平成26年7月16日 (2014. 7. 16)

(24) 登録日 平成26年5月30日 (2014. 5. 30)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 C 2/70 (2006. 01)

C O 7 C 2/70

C O 7 C 15/02 (2006. 01)

C O 7 C 15/02

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2010-539807 (P2010-539807)	(73) 特許権者	598037547
(86) (22) 出願日	平成20年12月18日 (2008. 12. 18)		シェブロン・オロナイト・カンパニー・エルエルシー
(65) 公表番号	特表2011-507886 (P2011-507886A)		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
(43) 公表日	平成23年3月10日 (2011. 3. 10)		583、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6001
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/087453	(73) 特許権者	598066514
(87) 国際公開番号	W02009/085970		シェブロン・オロナイト・エス. アー. エス.
(87) 国際公開日	平成21年7月9日 (2009. 7. 9)		フランス国、92508 リュエイユ
審査請求日	平成23年12月12日 (2011. 12. 12)		マルメゾン セディックス、リュ エジューヌ エ アルマン プジョー セエス
(31) 優先権主張番号	11/963, 340		10022、ル コルサ 1
(32) 優先日	平成19年12月21日 (2007. 12. 21)	(74) 代理人	110000855
(33) 優先権主張国	米国 (US)		特許業務法人浅村特許事務所
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成アルキルアリアル化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族化合物をアルキル化する方法であって、オルト - キシレンの最初の量を、フッ化水素酸 (H F) の存在下で、或量の炭素原子数 8 乃至 1 0 0 のノルマルアルファオレフィン混合物と反応させることを含む方法、ただし、反応は、連続する 2 つのアルキル化反応器を備える連続アルキル化装置で行われ、アルキル化反応器は、オルト - キシレン、ノルマルアルファオレフィン及び H F が最初の反応器だけに供給されるように構成され、並びに、得られる生成物は、1, 2, 4 - トリアルキル置換芳香族化合物を少なくとも 7 5 質量 % 含有している。

【請求項 2】

ノルマルアルファオレフィンの混合物が、石油ワックスまたはフィッシャー・トロプシュ・ワックスの分解により誘導されたオレフィン類を含んでいる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

フィッシャー・トロプシュ・ワックスが分解前に水素化処理されている請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ノルマルアルファオレフィン混合物が、炭素原子 1 0 乃至 8 0 個を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

オレフィン混合物が、炭素原子 1 4 乃至 6 0 個を有する、請求項 1 に記載の方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族化合物を、強酸触媒の存在下で、炭素原子数約8乃至約100のオレフィン類から選ばれたオレフィン混合物と反応させることによって、アルキル化芳香族（すなわち、アルキルアリール）化合物を製造する方法に関する。アルキル化芳香族化合物は、原油の回収を増進するためのアルキレートとして使用することができる。

【背景技術】

【0002】

芳香族炭化水素のアルキル化の触媒として、種々のルイス酸又はブレンステッド酸触媒を用いることはよく知られている。市販されている代表的な触媒としては、リン酸/多孔質けいそう土、ハロゲン化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化アンチモン、塩化第二スズ、塩化亜鉛、ポリ（フッ化水素）オニウム、およびフッ化水素を挙げることができる。プロピレンのような低分子量オレフィン類によるアルキル化は、液相でも気相でも実施することができる。C₁₆₊オレフィンのような高級オレフィン類によるアルキル化では、液相でしばしばフッ化水素を存在させてアルキル化が行われる。高級オレフィン類によるベンゼンのアルキル化は難しいことがあり、一般にフッ化水素処理を必要とする。そのような方法は、特許文献1である「芳香族炭化水素アルキル化法におけるHF再生」に開示されていて、それも如何なる目的であれ参照内容として本明細書の記載とする。

【0003】

特許文献2には、芳香族炭化水素をオレフィン作用型アルキル化剤でアルキル化する方法が開示されている。最初のアルキル化反応域にてアルキル化反応条件で、芳香族炭化水素をフッ化水素酸触媒と接触させながら、該アルキル化剤の最初の部分と混合する。

【0004】

特許文献3には、オレフィン物質流を酸流と混ぜ合わせて重合するアルキル化法が開示されていて、アルキル化法に最初から充填した強力な酸で、高分子希釈液の生成を引き起こす。

【0005】

特許文献4には、炭化水素基質を、酸アルキル化触媒の存在下で、炭化水素基質よりも低沸点の少なくとも一種の炭化水素を有するオレフィン系アルキル化剤によって、アルキル化反応器内で液相でアルキル化する方法を開示しており、アルキル化剤よりも実質的に化学量論的に過剰な量の炭化水素基質を用いて、液体生成物混合物を生成させる。

【0006】

特許文献5には、全塩基価が約2乃至約30、ジアルキレート含量が0%乃至約25%、モノアルキレート含量が約75%乃至約90%又はそれ以上である低過塩基性アルカリ土類金属アルキルアリールスルホネートであって、アルキルアリール部がアルキルトルエンまたはアルキルベンゼンであり、そのアルキル基がプロピレンオリゴマーから誘導されたC₁₅-C₂₁分枝鎖アルキル基であるアルキルアリールスルホネートは、潤滑油添加剤として有用であることが開示されている。

【0007】

特許文献6には、過アルカリ化アルカリ土類金属のアルキルアリールスルホネート混合物であって、(a) 50乃至85質量%のC₁₄-C₄₀直鎖を持つモノアルキルフェニルスルホネート、ただし、1位又は2位にあるフェニルスルホネート置換基のモル比は0から13%の間にある、および(b) 15乃至50質量%の重質アルキルアリールスルホネート、ただし、アリール基はフェニルであってもなくてもよく、そしてアルキル鎖は、総炭素原子数が16乃至40の2個の線状アルキル鎖か、総炭素原子数が平均で15乃至48の1乃至複数個の分枝アルキル鎖の何れかである、からなる混合物が開示されている。

【0008】

特許文献7には、地下油層の残留オイルを回収するのに使用できる界面活性剤スラッグ

10

20

30

40

50

が開示されている。スラッグは、(1)芳香族炭化水素をフッ化水素触媒の存在下でオレフィン炭化水素でアルキル化することにより得られた、モノ及びジアルキル置換芳香族炭化水素混合物のスルホネート、約1乃至約10%と、(2)炭素原子約3乃至約6個を持つ低級アルキルアルコール、および(3)炭素原子約12乃至約15個を持つエトキシ化n-アルコールを含む非イオン性補助界面活性剤との混合物からなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第4503277号明細書、ハイムズ(Himes)

【特許文献2】米国特許第4225737号明細書、ミクリッツ(Mikulicz)、外

10

【特許文献3】米国特許第3953538号明細書、ボニー(Boney)

【特許文献4】米国特許第5750818号明細書、メルバーグ(Mehlberg)、外

【特許文献5】米国特許第6551967号明細書、キング(King)、外

【特許文献6】米国特許第6054419号明細書、ルコエン(LeCoent)

【特許文献7】米国特許第4536301号明細書、マロイ(Malloy)、外

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、芳香族化合物を、強酸触媒の存在下で、炭素原子数約8乃至約100のオレフィン類から選ばれたオレフィン混合物と反応させることによって、アルキル化芳香族(すなわち、アルキルアリアル)化合物を製造する方法に関する。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

最も広義の態様では、本発明は、芳香族化合物をアルキル化する方法であって、少なくとも一種の芳香族化合物を、強酸触媒の存在下で、炭素原子数約8乃至約100のオレフィン類から選ばれたオレフィン混合物と反応させることを含む方法、ただし、得られる生成物は、1, 2, 4-トリアルキル置換芳香族化合物を少なくとも約60質量%含有している、に関する。

【0012】

従って、本発明は、芳香族化合物のアルキル化方法に関する。

30

【発明の効果】

【0013】

アルキル化芳香族化合物は、原油の回収を増進するためのアルキレートとして使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明には様々な変更や代替形態が可能であるが、本明細書では本発明の特定の態様について詳細に記述する。ただし、本明細書における特定の態様の記述は、本発明を開示する特定の形態に限定しようとするものではなく、むしろ反対に、本発明は、添付した特許請求の範囲で規定した本発明の真意および範囲内に含まれる全ての変更形、等価形および代替形を包含することになると理解されたい。

40

【0015】

[定義]

オレフィン類:「オレフィン類」は、数多くの方法によって得られた、炭素-炭素二重結合を1つ以上持つ不飽和脂肪族炭化水素の部類を意味する。二重結合を1つ含むものはモノアルケンと呼ばれ、二重結合が2つあるものはジエン、アルキルジエンまたはジオレフィンと呼ばれる。アルファオレフィンはとりわけ反応し易い、というのは二重結合が第一炭素と第二炭素の間にあるからである。例としては1-オクテンおよび1-オクタデセンがあり、これらは生分解性が中位の界面活性剤の出発点として使用されている。線状オレフィンも分枝オレフィンもオレフィン類の定義に含まれる。

50

【 0 0 1 6 】

線状オレフィン類：「線状オレフィン類」としては、ノルマルアルファオレフィンおよび線状アルファオレフィンが挙げられ、鎖に炭素 - 炭素二重結合が少なくとも1つ存在する直鎖で分枝していない炭化水素であるオレフィン類を意味する。

【 0 0 1 7 】

二重結合異性化線状オレフィン類：「二重結合異性化線状オレフィン類」は、炭素 - 炭素二重結合が末端にない（すなわち、二重結合が鎖の第一炭素と第二炭素の間に位置していない）オレフィンを、5%より多く含む線状オレフィンの部類を意味する。

【 0 0 1 8 】

部分的に分枝した線状オレフィン類：「部分分枝線状オレフィン類」は、二重結合を含む直鎖当り1個未満のアルキル分枝を含み、かつアルキル分枝がメチル又はそれ以上の基であってよい線状オレフィンの部類を意味する。部分分枝線状オレフィン類には二重結合異性化オレフィンも含まれる。

10

【 0 0 1 9 】

分枝オレフィン類：「分枝オレフィン類」は、二重結合を含む直鎖当り1個以上のアルキル分枝を含み、かつアルキル分枝がメチル又はそれ以上の基であってよいオレフィンの部類を意味する。

【 0 0 2 0 】

$C_{12} - C_{30}^{+}$ ノルマルアルファオレフィン類：この用語の定義は、蒸留又は他の分別法によって炭素数12より少ないものが取り除かれたノルマルアルファオレフィンの画分である。

20

【 0 0 2 1 】

本発明の好ましい一態様は、芳香族化合物をアルキル化する方法であって、少なくとも一種の芳香族化合物を、強酸触媒の存在下で、炭素原子数約8乃至約100のオレフィン類から選ばれたオレフィン混合物の最初の量と反応させることを含む方法、ただし、得られる生成物は、1, 2, 4 - トリアルキル置換芳香族化合物を少なくとも約60質量%含有している、にある。

【 0 0 2 2 】

[芳香族化合物]

本発明においてアルキル化反応には、少なくとも一種の芳香族化合物または芳香族化合物の混合物を使用することができる。少なくとも一種の芳香族化合物又は芳香族化合物混合物は、単環式芳香族炭化水素のうちの少なくとも一種、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメンまたはそれらの混合物を含んでいることが好ましい。また、少なくとも一種の芳香族化合物又は芳香族化合物混合物は、ナフタレンのような二環式及び多環式芳香族化合物も含んでいてもよい。より好ましくは、少なくとも一種の芳香族化合物又は芳香族化合物混合物はキシレンであり、異性体全て（すなわち、メタ - 、オルト - 及びパラ - ）、キシレン異性化のラフィネートおよびそれらの混合物が含まれる。最も好ましくは、少なくとも一種の芳香族化合物はオルト - キシレンである。

30

【 0 0 2 3 】

(芳香族化合物源)

本発明に用いられる少なくとも一種の芳香族化合物又は芳香族化合物の混合物は、当該分野でよく知られている方法により製造される。

40

【 0 0 2 4 】

[オレフィン類]

(オレフィン源)

本発明に用いられるオレフィン類は、線状であっても、異性化した線状であっても、分枝していても、あるいは部分的に分枝した線状であってもよい。オレフィンは、線状オレフィンの混合物でも、異性化線状オレフィンの混合物でも、分枝オレフィンの混合物でも、部分分枝線状の混合物でも、あるいはこれらのうち何れかの混合物でもよい。

【 0 0 2 5 】

50

オレフィン類は、様々な原料から誘導することができる。そのような原料としては、ノルマルアルファオレフィン類、線状アルファオレフィン類、異性化線状アルファオレフィン類、二量化及びオリゴマー化オレフィン類、およびオレフィンメタセシスから誘導されたオレフィン類を挙げることができる。オレフィンを誘導することができる別の原料は、石油ワックスまたはフィッシャー・トロプシュ・ワックスの分解によるものである。フィッシャー・トロプシュ・ワックスは分解前に水素化処理されていてもよい。他の市販原料としては、パラフィンの脱水素およびエチレンや他のオレフィンのオリゴマー化、およびメタノール-オレフィン法(メタノール分解装置)等から誘導されたオレフィン類が挙げられる。

【0026】

10

また、オレフィン類は、次のような基が強酸触媒と反応しない限り、カルボン酸基およびヘテロ原子など他の官能基で置換されていてもよい。

【0027】

オレフィン混合物は、炭素数が炭素原子約8個乃至炭素原子約100個の範囲にあるオレフィン類から選ばれる。オレフィン混合物は、好ましくは炭素数が炭素原子約10乃至約80個、より好ましくは炭素原子約14乃至約60個の範囲にあるオレフィン類から選ばれる。

【0028】

別の態様では、オレフィン混合物は、炭素原子約8乃至約100個を含む線状アルファオレフィン類又は異性化オレフィン類から選ばれることが好ましい。より好ましくは、オレフィン混合物は、炭素原子約10乃至約80個を含む線状アルファオレフィン類又は異性化オレフィン類から選ばれる。最も好ましくは、オレフィン混合物は、炭素原子約14乃至約60個を含む線状アルファオレフィン類又は異性化オレフィン類から選ばれる。

20

【0029】

さらに、好ましい態様ではオレフィン混合物は、 $C_{12} - C_{20}$ が約40乃至約90%、 $C_{32} - C_{58}$ が約4%乃至約15%を占める炭素原子分布を有する。より好ましくは、炭素原子分布は $C_{12} - C_{20}$ が約50乃至約80%、 $C_{32} - C_{58}$ が約4%乃至約15%を占める。

【0030】

分枝オレフィンの混合物は、 C_3 又はそれ以上のモノオレフィン類から誘導することができるポリオレフィン類(すなわち、プロピレンオリゴマー、ブチレンオリゴマーまたはコオリゴマー等)から選ばれることが好ましい。好ましくは、分枝オレフィン混合物は、プロピレンオリゴマーまたはブチレンオリゴマーまたはそれらの混合物の何れかである。

30

【0031】

(ノルマルアルファオレフィン類)

アルキル化反応に使用することができる線状オレフィンの混合物は、1分子当り炭素原子数約8乃至約100のオレフィン類から選ばれたノルマルアルファオレフィンの混合物であることが好ましい。より好ましくは、ノルマルアルファオレフィン混合物は、1分子当り炭素原子数約10乃至約80のオレフィン類から選ばれる。最も好ましくは、ノルマルアルファオレフィン混合物は、1分子当り炭素原子数約12乃至約60のオレフィン類から選ばれる。特に好ましい範囲は約14乃至約60である。

40

【0032】

本発明の一態様では、ノルマルアルファオレフィン類は、二種類の酸性触媒のうちの少なくとも一種、固体でも液体でも、を用いて異性化される。固体触媒は、少なくとも一種の金属酸化物を有し、平均孔径が5.5オングストローム未満であることが好ましい。より好ましくは、固体触媒は一次元の細孔組織を持つ分子ふるいであり、例えばSM-3、MAPO-11、SAPO-11、SSZ-32、ZSM-23、MAPO-39、SAPO-39、ZSM-22、またはSSZ-20である。異性化に使用できる他の可能な酸性固体触媒としては、ZSM-35、SUZ-4、NU-23、NU-87、および天然又は合成フェリエライトを挙げることができる。これらの分子ふるいは、当該分野でもよく知られていて、ローズマリー・ゾスタク(Rosemarie Szostak)著、「分子ふるい便覧(

50

Handbook of Molecular Sieves)」(ニューヨーク、バン・ノストランド・ラインホルド(Van Nostrand Reinhold)、1992年)に記述があり、それも如何なる目的であれ参照内容として本明細書の記載とする。使用することができる異性化触媒の液体種は、ペンタカルボニル鉄($\text{Fe}(\text{CO})_5$)である。

【0033】

ノルマルアルファオレフィン類の異性化法は、バッチ式でも連続式でも実施することができる。工程温度は約50乃至約250の範囲であってよい。バッチ式では使用される代表的な方法は、攪拌しながら所望の反応温度に加熱できるオートクレーブ又はガラスフラスコである。連続法は固定床法で最も効率良く実施される。固定床法の空間速度は、0.1乃至10又はそれ以上の毎時質量空間速度範囲であってよい。

10

【0034】

固定床法では、異性化触媒を反応器に充填し、少なくとも150の温度で、減圧でまたは乾燥した不活性ガスを流しながら活性化又は乾燥する。活性化させた後、異性化触媒の温度を所望の反応温度に調節し、そしてオレフィン流を反応器に導入する。部分分枝した異性化オレフィンを含む反応器からの流出液を捕集する。得られた部分分枝異性化オレフィンは、種々のオレフィン分布(すなわち、アルファオレフィン、ベータオレフィン; 内部オレフィン、三置換オレフィン、およびビニリデンオレフィン)と分枝含量を有して、所望のオレフィン分布と分枝度を得るためには非異性化オレフィンおよび条件を選択する。

【0035】

20

[酸触媒]

一般にアルキル化芳香族化合物は、強酸触媒(ブレンステッド酸又はルイス酸)を用いて製造することができる。「強酸」は、 $\text{p}K_a$ が約4より低い酸を意味する。「強酸」はまた、塩酸より強い鉍酸、並びに本明細書に記載した発明に照らして用いられる同じ条件で、ハメット酸度値が少なくともマイナス10又はそれ以下、好ましくは少なくともマイナス12又はそれ以下である有機酸を含むことも意味する。ハメット酸度関数は、次のように定義される。

【0036】

$$H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} - \log(\text{BH}^+ / \text{B})$$

30

【0037】

ただし、Bは塩基であり、 BH^+ はそのプロトン化体であり、 $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ は共役酸の解離数であり、そして BH^+ / B はイオン化率であり、 H_0 の負の値が低いほど酸の強さ強いことを意味する。

【0038】

強酸触媒は、塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、硫酸、過塩素酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロスルホン酸および硝酸からなる群より選ばれることが好ましい。最も好ましくは、強酸触媒はフッ化水素酸である。

【0039】

アルキル化法はバッチ法でも連続法でも実施することができる。強酸触媒は、連続法で使用したときに再循環させることができる。バッチ法で用いても連続法で用いても、強酸触媒を再循環又は再生させることができる。

40

【0040】

強酸触媒は、失活してきた(すなわち、その触媒活性の全部又は一部を失った)のち、再生させることができる。失活したフッ化水素酸触媒を再生させるのに、当該分野でよく知られている方法を使用することができる。

【0041】

[アルキル化芳香族化合物の製造方法]

本発明の一態様では、少なくとも一種の芳香族化合物又は芳香族化合物の混合物とオレフィン化合物の混合物とを、攪拌し続けている反応器内でフッ化水素酸などの強酸触媒の

50

存在下で反応させ、それにより反応生成物を生成させることによって、アルキル化法を実施する。反応生成物を液 - 液分離器に送って、炭化水素（すなわち、有機）生成物を強酸触媒から分離する。強酸触媒を閉ループサイクルで反応器（群）に再循環させてもよい。炭化水素生成物を更に処理して、余分な未反応芳香族化合物と任意にオレフィン化合物を、所望のアルキレート生成物から取り除く。余分な芳香族化合物も反応器（群）に再循環させてもよい。

【 0 0 4 2 】

オレフィン化合物の混合物に対するフッ化水素酸の全充填モル比は、約 1 . 0 乃至 1 である。

【 0 0 4 3 】

オレフィン化合物の混合物に対する芳香族化合物の全充填モル比は、約 7 . 5 乃至 1 である。

【 0 0 4 4 】

反応器域では種々の種類の反応器構成を使用することができる。これらとしては、下記に限定されるものではないが、バッチ式及び連続式攪拌タンク形反応器、反応器上昇管構成、沸騰床反応器、および当該分野でよく知られている他の反応器構成を挙げることができる。そのような多くの反応器が当該分野の熟練者にも知られていてアルキル化反応に適している。アルキル化反応では攪拌が重要であるが、じゃま板付き又は無しの回転羽根車、静的混合機、上昇管内での動的混合、あるいは当該分野でよく知られているその他任意の攪拌装置により供することができる。

【 0 0 4 5 】

アルキル化法は、約 0 乃至約 1 0 0 の温度で実施することができる。供給成分の実質部分が液相に留るほど十分な圧力の下でこの方法を実施する。一般に、供給物および生成物を液相で維持するには 0 乃至 1 5 0 p s i g の圧力で充分である。

【 0 0 4 6 】

反応器内での滞留時間は、オレフィンの実質部分をアルキレート生成物に変換するのに十分な時間である。要する時間は約 3 0 秒乃至約 3 0 分である。もっと厳密な滞留時間は、当該分野の熟練者がバッチ式攪拌タンク形反応器を用いて、アルキル化法の反応速度を測定することにより求めることができる。

【 0 0 4 7 】

少なくとも一種の芳香族化合物又は芳香族化合物の混合物とオレフィン混合物とを、別々に反応域に注入してもよいし、あるいは注入に先立って混合してもよい。

【 0 0 4 8 】

アルキル化法における炭化水素供給物は、芳香族化合物の混合物とオレフィン混合物とからなり、芳香族化合物とオレフィンのモル比は、約 0 . 5 : 1 乃至約 5 0 : 1 又はそれ以上である。芳香族化合物とオレフィンのモル比が > 1 . 0 乃至 1 である場合には、過剰量の芳香族化合物が存在する。過剰な芳香族化合物を使用して反応速度を高め、そして生成物選択性を改善することが好ましい。過剰な芳香族化合物を使用したときには、反応器流出液中の余分な未反応芳香族を例えば蒸留により分離して、反応器に再循環させることができる。

【 0 0 4 9 】

[トリアルキル置換アルキル化芳香族化合物]

本願の特許請求に係る本発明の生成物は、トリアルキル置換アルキル化芳香族化合物である。得られる中間生成物は、1, 2, 4 - トリアルキル置換芳香族化合物を、少なくとも約 6 0 質量% 含有していることが好ましい。得られた生成物は、1, 2, 4 - トリアルキル置換芳香族化合物を、より好ましくは少なくとも約 7 0 質量%、更に好ましくは少なくとも約 7 5 質量% 含有している。

【 0 0 5 0 】

その他の態様も当該分野の熟練者には明らかであろう。

【 0 0 5 1 】

以下の実施例は、本発明の特定の態様を説明するために提示するのであって、決して本発明の範囲を限定するものとみなすべきではない。

【実施例】

【0052】

[実施例1]

単一アルキル化反応器を用いた $C_{12} - C_{30+}$ NAO によるオルト - キシレンのアルキル化

2つのアルキル化反応器（各々容量1.15リットル）が連結し、それにHF相から有機相を分離するための25リットル沈降タンクが付いた連続式アルキル化パイロットプラント内で、フッ化水素酸（HF）を使用して、実施例1のアルキル化オルト - キシレンを製造した。装置全部を5barの圧力で維持し、そして反応器と沈降タンクをジャケットで覆って温度制御を可能にした。オルト - キシレン、ノルマルアルファオレフィン（NAO）およびHFが、特定の速度で最初の反応器だけに供給されるように、アルキル化反応器を配置した。有機相を沈降タンクをたどらせ、弁より取り出して大気圧下に展開した。HF酸相を分離し、そしてカセイアルカリで中和した。次に、得られた有機相を減圧下で蒸留して、余分なオルト - キシレンを取り除いた。

【0053】

アルキル化供給原料は、o - キシレンと $C_{14} - C_{30+}$ ノルマルアルファオレフィンの混合物からなり、キシレン / オレフィンのモル比 = 10.0であった。この供給物を作るのに使用したオレフィンは、市販の $C_{12} - C_{30+}$ 留分のブレンドであった。A表に、供給物のオレフィン分布を示す。

【0054】

A 表
オレフィン供給原料分布

炭素数	質量%
12	16.3
14	14.5
16	11.5
18	8.7
20	7.3
22	5.6
24	6.0
26	11.5
28	6.0
30+	12.6

【0055】

供給混合物を使用の間は乾燥窒素中で保管した。アルファオレフィンが蠟状であるので、アルキル化供給混合物を50℃に加熱して、全てのオレフィンを溶液で保持した。o - キシレンも使用の間は乾燥窒素中で保管した。

【0056】

第1表に、実施例1のHFアルキル化条件および芳香族アルキレートの化学的性質をまとめて示す。

【0057】

[実施例2]

1, 2, 3 - アルキル及び1, 2, 4 - アルキル芳香環結合の相対百分率を決定するための赤外法

再生ダイヤモンドの減衰反射セルを備えた赤外分光計（サーモ・モデル4700）を使用して、アルキル化オルト - キシレン生成物試料の赤外スペクトルを得た。試料の600

から 1000 cm^{-1} 間の吸光スペクトルを表示して、約 780 、 820 及び 880 cm^{-1} のピークについて積分を行った。各ピークの相対百分率を計算したが、 1 、 2 、 3 -アルキル芳香族の含有量パーセントは、 780 cm^{-1} ピークの相対面積百分率で表される。

【0058】

[実施例3]

芳香環へのアルキル結合位置のパーセントを決定するための炭素核磁気共鳴法

試料約 1.0 g を、アセチルアセトナトクロムの 0.5 M クロロホルム- d 溶液約 3.0 mL に溶解して、 10 mm NMR 管に入れたものを使用して、 300 MHz ^1H NMR・ジェミニ NMR (炭素 75 MHz) にて、定量 ^{13}C NMR スペクトルを得た。デカップリング装置 (WALTZ-16) のゲートを遅れの間は解除し、捕捉の間は作動させることで、発振器パルスシーケンス (遅れ (2.2 s)、 90 パルス捕捉 (0.853 s)) を用いた。第四級炭素について我々の $\text{Cr}(\text{acac})_3$ レベルでの通り一遍の T_1 試験は、 T_1 が約 $0.4 - 0.5\text{ s}$ であることを示した。よって、緩和遅れは常に最長 T_1 の4倍以上であった。たとえデカップリング装置の負荷サイクルが、定量試験に推奨された $5 - 10\%$ 範囲を越えているとしても、パルス励起の間に残留 NOE を徐々に静まらせるにはこれで充分であると我々は考える。基線補正をしないで、 ^{13}C NMR スペクトルの積分を行った。

【0059】

長鎖アルキル基が芳香環に結合している場合に、アルキル結合位置のパーセントを計算するのに、長鎖アルキル基で置換された芳香環炭素における第四級炭素 (Q) と、長鎖アルキル基のメタン (ベンジル系) 炭素 (M) との積分ピーク強度を用いる。種々のアルキル鎖結合について、次のような帰属を行った (TMS からの低磁場 ppm): 2 位 ($R = \text{メチル}$)、 $Q = 145.475\text{ ppm}$ 、 $M = 39.56\text{ ppm}$; 3 位 ($R = \text{エチル}$)、 $Q = 143.502\text{ ppm}$ 、 $M = 47.50\text{ ppm}$; 4 位 ($R = n\text{-プロピル}$)、 $Q = 143.86\text{ ppm}$ 、 $M = 45.4\text{ ppm}$; 5 位以上 ($R = n\text{-プロピルより大きい}$)、 $Q = 143.86\text{ ppm}$ 、 $M = 45.69\text{ ppm}$ 。NMR スペクトルの積分を行い、 143 から 147 ppm と 39 から 48 ppm の間のシグナルを拡大して積分する。 143 から 147 ppm 領域の積分では、 $R = \text{メチル}$ 、 $R = \text{エチル}$ および $R = n\text{-プロピル}$ の相対量を求めた。 $39 - 48\text{ ppm}$ 領域の積分では、 $R = \text{メチル}$ 、 $R = \text{エチル}$ 、 $R = n\text{-プロピル}$ および $R > n\text{-プロピル}$ の相対量が得られる。計算を実施するには最初に、各芳香族炭素の積分が同等であることを見て確認する。Q 及び M ピークの各々について積分を合計し、そして帰属したピークの芳香族第四級 (Q) と脂肪族メチン (M) の積分両方から、結合百分率を計算する。例えば、芳香族第四級炭素の積分による 2 位結合の量は、 145.475 ppm シグナルの積分を、 145.475 ppm ピークの積分 + 143.502 ppm ピークの積分 + 143.86 ppm ピークの積分の合計で割ったものに等しい。脂肪族メチン炭素は、2 -、3 -、4 - 及び > 4 - アルキル結合をもたらす。一方芳香族第四級炭素は、2 -、3 - 及び 4 - アルキル結合値だけをもち、脂肪族メチン炭素および芳香族第四級炭素によって求めた結合値はかなりよく一致している。

【0060】

【表 1】

第 1 表
単一アルキル化反応器を用いた C₁₄₋₃₀+N A O によるオルト-キシレンの H F アルキル化

実施例	全反応器 滞留時間 (分)	H F /		反応器 温度 (℃)	芳香環 結合の 相対%	芳香環 結合の 相対%	アルキル鎖結合の % *			
		N A O	オルト-キシレン / N A O				アルキル鎖結合の % *			
		<u>C M R</u>	<u>C M R</u>				2-アリ-ル	3-アリ-ル	4-アリ-ル	4+
		全体	全体	全体	1, 2, 4-	1, 2, 3-	アルカン	アルカン	アルカン	アリ-ルアルカン
1	7	0.7	10.0	65	77.4	22.6	30.5	20.5	13.7	35.3

*アルキル鎖結合の「%」は、芳香環が結合しているアルキル鎖上の炭素の数を意味する。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジル・ビー・サンカン
フランス、サン・マルタン・デュ・マノワール 76290、ルトゥ・ドゥ・ラ・カイエンヌ 8
- (72)発明者 カート・ビー・キャンベル
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94547、ハーキュレス、モンテゴ・ドライブ 118

審査官 東 裕子

- (56)参考文献 国際公開第2005/018300(WO, A1)
米国特許出願公開第2007/0282125(US, A1)
国際公開第2007/075404(WO, A1)
特開平02-131460(JP, A)
特開昭54-041841(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 2/70
C07C 303/30