

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710001668.8

[51] Int. Cl.

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 9/00 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

C07C 29/16 (2006.01)

C07C 31/02 (2006.01)

C07C 303/24 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 8 月 29 日

[11] 公开号 CN 101024596A

[51] Int. Cl. (续)

C11D 1/12 (2006.01)

[22] 申请日 2002.2.15

[21] 申请号 200710001668.8

分案原申请号 02805005.3

[30] 优先权

[32] 2001.2.15 [33] US [31] 60/269,874

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 P·M·阿约伯 L·A·菲诺尔

B·D·默雷

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

制备支化烯烃的方法、生产表面活性剂的方法
及所制得的产品

[57] 摘要

本发明涉及一种制备支化烯烃的方法，该方法包括将脂族季碳原子含量 0.5% 或更低的异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应，所述异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7 - 35 范围的链烷烃，该链烷烃的至少一部分分子是支化的，平均每个链烷烃分子的支链数为 0.7 - 2.5，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化，该异构链烷烃组合物是通过石蜡的加氢异构化反应得到的，所述支化烯烃的季碳含量为 0.5% 或更低；涉及用烯烃制备阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或阳离子型表面活性剂，特别是表面活性剂硫酸酯盐或磺酸酯盐的方法，包括将支化烯烃转化为表面活性剂的步骤，并涉及可通过所述方法得到的阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或阳离子型表面活性剂，还涉及支化烯烃组合物及异构链烷烃组合物。

1. 一种制备支化烯烃的方法，该方法包括将脂族季碳原子含量 0.5%或更低的异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应，所述异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-35 范围的链烷烃，该链烷烃的至少一部分分子是支化的，平均每个链烷烃分子的支链数为 0.7-2.5，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化，该异构链烷烃组合物是通过石蜡的加氢异构化反应得到的，所述支化烯烃的季碳含量为 0.5%或更低。

2. 权利要求 1 的方法，其中异构链烷烃组合物的支化链烷烃含量至少为异构链烷烃组合物重量的 70%w。

3. 一种用烯烃制备阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或阳离子型表面活性剂的方法，包括将支化烯烃转化为表面活性剂的步骤，所述的支化烯烃是通过权利要求 1 或 2 所要求方法得到的。

4. 一种用烯烃制备表面活性剂硫酸酯盐或磺酸酯盐的方法，包括将支化烯烃转化为表面活性剂的步骤，所述的支化烯烃是通过权利要求 1 或 2 所要求方法得到的。

5. 一种制备醇硫酸酯盐的方法，包括将支化烯烃转化为支化醇硫酸酯盐的步骤，所述支化烯烃是通过一种包括将脂族季碳原子含量 0.5%或更低的异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应的方法获得的，所述异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-35 范围的链烷烃，该链烷烃的至少一部分分子是支化的，平均每个链烷烃分子的支链数为 0.7-2.5，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化，所述醇硫酸酯盐包括 0.5%或更低的脂族季碳原子。

6. 权利要求 3 到 5 任一项的方法，其中所述支化烯烃通过在适宜催化剂存在下与一氧化碳和氢反应转化成支化醇。

7. 一种季碳原子含量 0.5%或更低的支化烯烃组合物，包括具有在 7-35 范围的不同的连续碳数的烯烃，该烯烃的至少一部分分子是支化的，平均每个分子的支链数为 0.7-2.5，支化包括甲基支化且任选包

括乙基支化，其中所述支化烯烃组合物是通过一种包括将异构链烷烃组合物进行脱氢反应的方法获得的，所述异构链烷烃组合物是通过石蜡的加氢裂化和加氢异构化反应得到的，所述异构链烷烃组合物包括含量 0.5% 或更低的脂族季碳原子。

8. 一种按权利要求 6 所要求方法获得的支化醇组合物。

9. 一种按权利要求 3-6 任一项所要求方法获得的阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或阳离子型表面活性剂。

10. 一种异构链烷烃组合物，包括小于 0.5% 的脂族季碳原子和包含具有在 10-35 范围的不同的连续碳数的链烷烃，该链烷烃的至少一部分分子是支化的，平均每个链烷烃分子的支链数为 0.7-2.5，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化。

制备支化烯烃的方法、生产表面活性剂的方法 及所制得的产品

本申请是申请日 2002 年 2 月 15 日、申请号 02805005.3，发明名称为“制备支化烯烃的方法、用支化烯烃生产表面活性剂的方法和表面活性剂”的中国专利申请的分案申请。

发明领域

本发明涉及制备支化烯烃的方法、用支化烯烃生产表面活性剂的方法和该表面活性剂。

发明背景

US-A-5849960 涉及基于支化醇的表面活性剂硫酸酯盐。所研究的支化醇平均每个分子链的支链数至少 0.7。支化不仅包括甲基支化还包括乙基支化，也不排除存在更长支链。支化醇是由通过线性烯烃的骨架异构化反应所制备的支化烯烃制成。US-A-5849960 的表面活性剂硫酸酯盐能同时满足生物可降解性、冷水溶解性和冷水去污力的需求。

市场总是要求改进现有洗涤剂配方的操作性能，特别是对洗涤剂配方中表面活性剂的改进。例如洗衣市场要求在表面活性剂的生物可降解性、冷水溶解性和冷水去污力方面进行改进。要求在平衡各项性能条件下至少有一项改进，术语“平衡各项性能条件下的改进”的意思是至少有一项性能改进，同时至少其它性能之一不会劣化。

本发明试图对 US-A-5849960 的表面活性剂硫酸酯盐的性能提供一些改进，或者平衡其各项操作性能的条件下至少有一项改进。相关操作性能是生物可降解性、冷水溶解性和冷水去污力，例如在低硬度水和高硬度水中的冷水去污力。其它相关操作性能是表面活性剂硫酸酯盐与如下所述的洗涤剂配方中存在的其它组分的相容性，特别是与酶的相容性，即表面活性剂硫酸酯盐不能使酶在储存于水介质期间发生变质。另外的相关操作性能，特别是作为人身护理用途的相关性能

是对皮肤和眼睛要温和无刺激，具有高起泡能力，优选具有微小结构泡沫细胞的泡沫。并且，要做的一项改进是作为一种提高油回收率用途和脱除溢油的化学品，即在将油/水和油/盐水体系乳化能力和稳定油与水或盐水的乳液特别是高温条件下的稳定能力方面有所改进。本发明试图独立提供一种比已知的 US-A-5849960 方法更为通用且经济上更具吸引力的生产表面活性剂硫酸酯盐的方法。以此类推，本发明试图提供一种对非上述表面活性剂硫酸酯盐的阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂和阳离子型表面活性剂的类似改进，以及它们的生产方法。

发明概述

按照本发明，表面活性剂硫酸酯盐的制备方法是将选择性支化的链烷烃脱氢生成支化烯烃，这些支化烯烃可转化为支化醇，随后再转化为表面活性剂硫酸酯盐。或者支化烯烃可转化为其它表面活性剂类型，特别是除表面活性剂硫酸酯盐外的阴离子型表面活性剂如表面活性剂磺酸酯，非离子型表面活性剂和阳离子型表面活性剂。本发明的优点是所制成的表面活性剂和中间体分子中线性碳链的含量很低。本发明的另一个优点是产物是由三或更多个碳原子支链含量低的分子组成。本发明还有一个优点是产物可以是由具有低脂族季碳原子含量的分子组成。虽然不希望受理论束缚，相信表面活性剂分子中存在脂族季碳原子会一定程度地抑制其生物降解，因此优选在异构链烷烃组合物中避免存在脂族季碳原子。实际上，已确定表面活性剂的分子中存在 0.5%或更低的脂族季碳原子能使表面活性剂具有很高的可生物降解性。

因此，本发明提供一种制备支化烯烃的方法，该方法包括将脂族季碳原子含量 0.5%或更低的异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应，所述异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-35 范围的链烷烃，该链烷烃的至少一部分分子是支化的，平均每个链烷烃分子的支链数为 0.7-2.5，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化，该链烷烃组合物是通过石蜡的加氢裂化和加氢异构化反应得到的，所述支化烯烃

的季碳含量为 0.5%或更低。

本发明还提供一种用烯烃制备阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或阳离子型表面活性剂，特别是表面活性剂硫酸酯盐或磺酸酯的方法，包括将支化烯烃转化为表面活性剂，其中所述支化烯烃是按本发明方法获得的。具体地说，本发明提供一种制备醇硫酸酯盐的方法，包括将支化烯烃转化为支化醇硫酸酯盐，其中所述支化烯烃是通过将脂族季碳原子含量 0.5%或更低的异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应的方法获得的，所述异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-35 范围的链烷烃，该链烷烃的至少一部分分子是支化的，平均每个链烷烃分子的支链数为 0.7-2.5，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化，所述醇硫酸酯盐包括 0.5%或更低的脂族季碳原子。

本发明进一步提供制备醇硫酸酯盐的方法，包括将支化烯烃转化为支化醇硫酸酯盐，其中所述支化烯烃是按本发明方法获得的。

在本发明另一个方面中，提供一种支化烯烃组合物，包括碳原子数在 7-35 范围的不同连续烯烃，该烯烃的至少一部分分子是支化的，平均每个分子的支链数至少为 0.7，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化。具体地说，本发明提供一种季碳原子含量 0.5%或更低的支化烯烃组合物，包括碳原子数在 7-35 范围的不同连续烯烃，该烯烃的至少一部分分子是支化的，平均每个分子的支链数为 0.7-2.5，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化，其中所述支化烯烃组合物是通过将脂族季碳原子含量 0.5%或更低的异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应的方法获得的。

本发明的再一方面中，提供一种可通过本发明方法，例如将按本发明的支化烯烃与一氧化碳和氢气反应，优选存在适当催化剂的条件下进行反应获得的支化醇组合物。

本发明的再进一步方面中，提供一种用本发明方法获得的阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或阳离子型表面活性剂，特别是表面活性剂硫酸酯盐或磺酸酯。

本发明再进一步的方面中，提供一种异构链烷烃组合物，其脂族

季碳原子含量低于 0.5%，且包括碳原子数在 7-35 范围的不同连续链烷烃，该链烷烃的至少一部分分子是支化的，平均每个链烷烃分子的支链数为 0.7-2.5，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化。

本发明再一方面提供一种按本发明方法得到的支化烯烃组合物。

虽然不希望受理论束缚，但相信按本发明方法制备的表面活性剂硫酸酯盐比具体从 US-A-5849960 获知的表面活性剂硫酸酯盐在操作性能上的任何改进在于各自的链烷烃链的支链分布不同。这种支链分布的不同在先有工艺技术范围是出乎意料的，因而它们具有独创性。

发明详述

如上所述，异构链烷烃组合物和由其衍生的支化烯烃和醇的组合物通常是包括具有不同的连续碳原子数的分子的混合物。一般这些组合物的至少 75%w、更典型为至少 90%w 代表最重分子碳原子数至多比最轻分子碳原子数多 6 个碳原子的分子范围。

异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-35 范围的链烷烃，该链烷烃的至少一部分分子是支化的。优选异构链烷烃组合物包括碳原子数在 10-18 范围的链烷烃。优选异构链烷烃组合物的至少 75%w、更优选至少 90%w 是由碳原子数在 10-18 范围的链烷烃构成。实际上，通常异构链烷烃组合物的最多 99.99%w、更通常最多 99.9%w 是由碳原子数在 10-18 范围的链烷烃构成。当要由异构链烷烃组合物制备表面活性剂硫酸酯盐时，优选异构链烷烃组合物包括碳原子数在 14-17 范围的链烷烃，在此情况下，优选异构链烷烃组合物的至少 75%w、更优选至少 90%w 是由碳原子数在 14-17 范围的链烷烃构成。实际上，通常异构链烷烃组合物的最多 99.99%w、更通常最多 99.9%w 是由碳原子数在 14-17 范围的链烷烃构成。这些选择是根据低碳数链烷烃最终得到更易挥发的表面活性剂且高碳数链烷烃最终得到水溶性较低的表面活性剂的效果而做出的。

异构链烷烃组合物中平均每个链烷烃分子的支链数至少为 0.7，是以支化链烷烃和可能存在的线性链烷烃的总数计算出来的。平均支链数适宜为至少 0.8 且优选至少 0.9 如为 1.0，平均支链数适宜为至多 2.0、

优选至多 1.5 且特别是至多 1.4。另一方面,对某些应用而言,平均支链数为至少 1.5 且最多适宜为 2.5。

异构链烷烃组合物中甲基支链数适宜为支链总数的至少 20%、更适宜至少 40%、优选至少 50%。实际上,甲基支链数通常为支链总数的至多 99%、更通常为至多 98%。若存在的话,乙基支链数适宜为支链总数的至少 0.1%、特别是至少 1%、更特别是至少 2%。乙基支链数适宜为支链总数的至多 20%、特别是至多 15%、更特别是至多 10%。若存在的话,除甲基和乙基之外的任何支链的数目少于支链总数的 10%、特别是少于 5%。若存在的话,除甲基和乙基之外的任何支链的数目多于支链总数的 0.1%、一般多于 1%。

异构链烷烃组合物中存在的脂族季碳原子数优选较低。对一些生物降解性要求不高的应用来说,脂族季碳原子数适宜为少于所存在碳原子的 2%、更适宜为少于 1%。对任何应用、特别是对生物降解性非常重要的应用而言,脂族季碳原子数优选是 0.5%或更低、最优选少于 0.5%且特别是少于 0.3%。实际上,异构链烷烃组合物中存在的脂族季碳原子数通常多于所存在脂族碳原子的 0.01%、更通常是多于 0.05%。

异构链烷烃组合物的支化链烷烃含量一般至少为异构链烷烃组合物重量的 70%w、更典型为至少 90%w、优选至少 95%w、更优选至少 99%w、特别是至少 99.9%w。实际上,支化链烷烃含量通常至多为异构链烷烃组合物重量的 99.99%w、更通常为至多 99.95%w。线性链烷烃含量一般至多为异构链烷烃组合物重量的 30%w、更典型为至多 10%w、优选至多 5%w、特别是至多 1%w、最特别是至多 0.1%w。实际上,线性链烷烃含量通常至少为异构链烷烃组合物重量的 0.01%w、更通常为至少 0.05%w。

异构链烷烃组合物可来源于各种源料,例如,适宜的异构链烷烃组合物可选自原油蒸馏馏分。这类原油蒸馏馏分可被处理成部分或更优选完全脱除含硫和/或氮组分。

或者,异构链烷烃组合物可通过将链烷烃组合物即主要包括线性

链烷烃的组合物进行加氢异构化的方法获得，例如从费-托过程获得，或从乙烯低聚过程获得。特别优选在费-托合成过程获得的线性链烷烃，因为费-托过程产物的硫和氮含量通常很低且成本经济。费-托过程产物可包括或不包括含氧化合物。加氢异构化过程获得的产物例如可通过蒸馏或其它方法进行分馏，以便分离出期望组成的异构链烷烃产物。该加氢异构化过程和随后的分馏过程是公知的，例如可参见 US-A-5866748。

优选异构链烷烃组合物是通过石蜡，特别是软蜡、费-托合成过程所获蜡或聚乙烯蜡的加氢裂化和加氢异构化过程获得。石蜡一般包括具有至少 5 个碳原子、优选至少 15 个碳原子、更优选至少 25 个碳原子的线性链烷烃。实际上，石蜡通常包括碳原子数例如可高达 100 或高达 200 甚至更多碳的线性链烷烃。特别优选费-托合成过程获得的蜡，因为它们的硫和氮含量通常很低且成本经济。加氢裂化/加氢异构化过程获得的产物例如可通过蒸馏或其它方法进行分馏，以便分离出期望组成的异构链烷烃产物。该加氢裂化/加氢异构化过程和随后的分馏过程是公知的，例如可参见 US-A-5833839。加氢裂化/加氢异构化过程通常包括加氢裂化的同时加氢异构化。

异构链烷烃组合物可被处理成具有较低线性链烷烃含量，以利于调节异构链烷烃中的平均支链数。该分离过程可通过采用分子筛作吸附剂的分离方法来实施。分子筛例如可以是沸石 4A、沸石 5A、沸石 X 或沸石 Y。可参看“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”(第 4 版)1 卷第 589-590 页和 16 卷第 911-916 页的内容，和“Handbook of Petroleum Refining Processes”(R A Meyers 编辑)第 2 版 10.45-10.51 页、10.75-10.77 页的内容。

适合用于异构链烷烃组合物脱氢的催化剂的可选范围很宽。例如它们可以是基于金属或金属化合物沉积于多孔性载体的催化剂，金属或金属化合物例如是一或多种选自氧化铬、氧化铁和优选是贵金属的金属或金属化合物。贵金属应理解为由铂、钯、铑、钌、铱和铱形成的一类金属。优选的贵金属是钯和特别是铂。

适宜的多孔性载体可以是碳性质载体如活性炭、焦炭和木炭，氧化硅如硅胶或其它天然或合成粘土或硅酸盐如水滑石，陶瓷，耐高温无机氧化物如氧化铝、氧化钛或氧化镁，天然或合成的结晶铝硅酸盐如丝光沸石或八面沸石，以及两或多种选自上述这些类型材料的组合。多孔性载体优选是氧化铝，特别是 γ -氧化铝或 η -氧化铝。

多孔性载体上沉积的金属或金属化合物量对本发明不是很重要。以催化剂重量计，沉积量适宜选在 0.01-5%w、优选 0.02-2%w 范围。

异构链烷烃组合物脱氢所用催化剂、特别是包括贵金属的催化剂中可存在其它金属。这些其它金属适宜选自元素周期表 3a 族、4a 族和 5a 族（参见 R C Weast（编辑）“Handbook of Chemistry and Physics”，54 版，CRC 出版社，inside cover）。具体地说，铟选自 3a 族，锡选自 4a 族或铋选自 5a 族。特别适宜的其它金属是碱金属和碱土金属。优选的碱金属是钾和特别是锂。

异构链烷烃组合物脱氢所用催化剂中可存在的其它元素是卤素，特别是与 4a 族金属结合、更特别是与锡结合使用的卤素。优选的卤素是氯。

以催化剂重量计，这些其它金属或卤素的量各自在 0.01-5%w、优选 0.02-2%w 范围。

适宜的异构链烷烃组合物脱氢催化剂例如是担载于 γ -氧化铝的氧化铬、担载于 γ -氧化铝的铂、担载于 γ -氧化铝的钨、担载于 γ -氧化铝的铂、担载于 γ -氧化铝的铂/锂、担载于 γ -氧化铝的铂/钾、担载于 γ -氧化铝的铂/锡、担载于水滑石的铂/锡、担载于 γ -氧化铝的铂/铟和担载于 γ -氧化铝的的铂/铋。

脱氢反应在范围很宽的条件下操作。温度适宜在 300-700℃范围、更适宜在 400-600℃范围、特别是 450-550℃范围。总压可以是高压，如在 110-1500 kPa a（1.1-15 bar a）（即 kPa 或 bar 绝压）范围、优选在 130-1000 kPa a（1.3-10 bar a）范围、特别是 150-500 kPa a（1.5-5 bar a）范围。为避免结焦，可将氢气与异构链烷烃组合物一起送入。氢气与链烷烃组合物中的链烷烃可按 0.1-20 范围的摩尔比送入，此摩

尔比更适宜在 0.5-15 范围, 此摩尔比特别适宜在 1-10 范围。

脱氢反应的停留时间一般应选择为使异构链烷烃的转化率保持在 50mole-% 以下、优选在 5-30 mole-% 范围、特别是在 10-20mole-% 范围。通过将转化率保持在较低水平, 可使所述反应在某种程度上避免诸如形成二烯和成环的反应。未转化的链烷烃和脱氢化合物可从脱氢产物中分离出来, 若需要的话, 可将未转化的链烷烃循环回脱氢步骤。该分离过程例如可通过萃取、萃取蒸馏或优选用分子筛作吸附剂的方法实施。分子筛例如可以是沸石 4A、沸石 5A、沸石 X 或沸石 Y。若需要的话, 至少一定程度地将线性烯烃与支化烯烃分离, 以使脱氢过程所获产物中的支化烯烃含量进一步提高, 但此任选步骤通常不是优选方法。

技术人员对于本发明所采用的制备催化剂、进行脱氢步骤和进行相关分离步骤的技术是熟知的。例如制备催化剂和进行脱氢操作的方法可从 US-A-5012021、US-A-3274287、US-A-3315007、US-A-3315008、US-A-3745112、US-A-4430517 中获知。适合将支化烯烃与线性烯烃分离的技术可参看“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”(第 4 版) 1 卷第 589-591 页和 16 卷第 911-916 页的内容, 和“Handbook of Petroleum Refining Processes”(R A Meyers 编辑) 第 2 版 10.45-10.51 页、10.79-10.81 页的内容。

按本发明的脱氢过程一般能得到支化烯烃组合物, 其中包括碳原子数范围在 7-35 的烯烃, 该烯烃至少一部分是支化的, 平均每个分子的支链数至少为 0.7, 支化包括甲基支化且任选包括乙基支化。优选支化烯烃组合物包括碳原子数在 10-18 范围的烯烃。优选支化烯烃组合物的至少 75%w、更优选至少 90%w 是由碳原子数在 10-18 范围的烯烃构成。实际上, 通常支化烯烃组合物的最多 99.99%w、更通常最多 99.9%w 是由碳原子数在 10-18 范围的烯烃构成。当要由支化烯烃组合物制备表面活性剂硫酸酯盐时, 优选支化烯烃组合物包括碳原子数在 14-17 范围的烯烃, 在此情况下, 优选支化烯烃组合物的至少 75%w、更优选至少 90%w 是由碳原子数在 14-17 范围的烯烃构成。实际上,

通常支化烯烃组合物的最多 99.99%w、更通常最多 99.9%w 是由碳原子数在 14-17 范围的烯烃构成。

支化烯烃组合物中平均每个烯烃分子的支链数适宜为至少 0.8 且优选至少 0.9 如为 1.0, 平均支链数适宜为至多 2.0、优选至多 1.5 且特别是至多 1.4。甲基支链数适宜为支链总数的至少 20%、更适宜至少 40%、优选至少 50%。实际上, 甲基支链数通常为支链总数的至多 99%、更通常为至多 98%。若存在的话, 乙基支链数适宜为支链总数的至少 0.1%、特别是至少 1%、更特别是至少 2%。乙基支链数适宜为支链总数的至多 20%、特别是至多 15%、更特别是至多 10%。若存在的话, 除甲基和乙基之外的任何支链的数目少于支链总数的 10%、特别是少于 5%。若存在的话, 除甲基和乙基之外的任何支链的数目多于支链总数的 0.1%、一般多于 1%。

支化烯烃组合物中存在的脂族季碳原子数优选较低。对一些生物降解性要求不高的应用来说, 脂族季碳原子数适宜为少于所存在碳原子的 2%、更适宜为少于 1%。对任何应用、特别是对生物降解性非常重要的应用而言, 脂族季碳原子数优选是 0.5%或更低、最优选少于 0.5%且特别是少于 0.3%。实际上, 支化烯烃组合物中存在的脂族季碳原子数通常多于所存在脂族碳原子的 0.01%、更通常是多于 0.05%。

支化烯烃组合物中支化烯烃含量一般至少为支化烯烃组合物重量的 70%w、更典型为至少 90%w、优选至少 95%w、更优选至少 99%w、特别是至少 99.9%w。实际上, 支化烯烃含量通常至多为支化烯烃组合物重量的 99.99%w、更通常为至多 99.95%w。线性烯烃含量一般至多为支化烯烃组合物重量的 30%w、更典型为至多 10%w、优选至多 5%w、特别是至多 1%w、最特别是至多 0.1%w。实际上, 线性烯烃含量通常至少为支化烯烃组合物重量的 0.01%w、更通常为至少 0.05%w。

支化烯烃组合物适合用来生产阴离子型、非离子型或阳离子型表面活性剂, 优选前两种, 更优选阴离子型表面活性剂。

支化烯烃组合物更优选用来生产表面活性剂硫酸酯盐, 包括醇硫

酸酯盐和烷氧基化醇硫酸酯盐，或非离子型烷氧基化醇。为此，支化烯烃可转化为支化醇。优选支化醇是支化伯醇。或者支化醇可以是支化仲醇。

支化烯烃转化为支化醇的反应例如可通过醛化、氧化和水解、硫酸化和水合或环氧化和水合等方法很容易实现。

在醛化法中，支化烯烃通过在适宜催化剂存在下与一氧化碳和氢反应转化成伯醇。适用于本发明的醛化方法例如可从 US-A- 3231621、US-A- 3239566、US-A- 3239569、US-A- 3239570、US-A- 3239571、US-A- 3420898、US-A- 3440291、US-A- 3448158、US-A- 3448157、US-A- 3496203 和 US-A-3496204、US-A-3501515、US-A-3527818 和 US-A-6037506 中获知。更多方法描述于 Kirk Othmer 的“化学技术大全(Encyclopedia of Chemical Technology)”3 版 16 卷第 637-653 页、E. J. Wickson (编辑) 的“一元醇：制备、应用及化学(Monohydric Alcohols: Manufacture, Applications and Chemistry)”(美国化学会(Am. Chem. Soc.) 1981)。

醛化过程是本领域所用的一个术语，代表烯烃与 CO 和 H₂ 反应生成碳原子数比反应物烯烃多一个的醛或醇的过程。本领域中，通常用术语醛化过程涵盖醛和还原成醇的整体步骤，即醛化过程意指通过羰基化过程和醛还原过程由烯烃生产醇的反应。本文所用术语醛化意指最终生产醇。

适宜的催化剂基于周期表的 8 族金属。优选的 8 族金属可选自钯、铂、铑、镍和钴，特别是钴、铑和钯。8 族金属可以是或不是以配合物形式使用，所述配合物是 8 族金属与诸如膦、亚磷酸根、肟、和吡啶配体相结合。例示性的醛化催化剂包括钴羰基(hydrocarbonyl)催化剂、钴-膦配体催化剂和铑-膦配体催化剂。

8 族金属的料源可以是盐。优选是 20℃ 水中所测 pK_a 值小于 6、特别是小于 4、更特别是小于 2 的酸的盐。适宜酸的实例是硝酸、硫酸、羧酸和磺酸。优选的羧酸是 α-卤代羧酸，如二氯乙酸、三氯乙酸和全氟丙酸。优选的磺酸是对甲苯磺酸、苯磺酸和甲磺酸。

还可以使用金属元素本身或零价金属配合物作为 8 族金属料源，例如与一氧化碳的配合物。但这需要另外有质子酸存在。

可提及的催化剂配体是包括三烷基和/或烷氧基连接到磷的单齿磷构成的配体和相应的膦和 配体。单膦的实例是三戊基膦、三己基膦、二甲基乙基膦、二戊基乙基膦、三环戊基膦、三环己基膦、二苯基丁基膦、二苯基苄基膦、二苯基(2-吡啶基)膦、苯基[二(2-吡啶基)]膦、三乙氧基膦、丁基二乙氧基膦、三苯基膦、二甲基苯基膦、甲基二苯基膦、二甲基丙基膦和三甲基苯基膦。

或者可使用二齿配体，如四烷基二膦配体或相应的膦和 配体，四烷基二膦配体的实例是 1,2-二(二甲基膦基)乙烷、1,2-和 1,3-二(二甲基膦基)丙烷、1,2-二(二乙基膦基)乙烷、1,2-二[二(1-丁基)二膦基]乙烷、1-二甲基膦基-2-二乙基膦基乙烷、1,2-二(二苯基膦基)乙烷、1,2-二(二全氟苯基膦基)乙烷、1,3-二(二苯基膦基)丙烷、1,4-二(二苯基膦基)丁烷、1-二甲基膦基-2-二苯基膦基乙烷、1-二乙基膦基-3-二苯基膦基丙烷和 1,2-二(二邻甲苯基膦基)乙烷。

其它适宜配体的实例是磷杂二环烷，如 9-烷基-9-磷杂二环壬烷和 P,P'-二(9-磷杂二环壬基)烷，其中最小的含磷环含有至少 5 个碳原子。这类配体包括 9-芳基-9-磷杂二环[4.2.1]壬烷、9-(二烷基芳基)-9-磷杂二环[4.2.1]壬烷、9-烷基-9-磷杂二环[4.2.1]壬烷、9-环烷基-9-磷杂二环[4.2.1]壬烷、9-环烯基-9-磷杂二环[4.2.1]壬烷、P,P'-二(9-磷杂二环壬基)烷烃和它们的[3.3.1]异构体。这类配体的具体实例是 9-苯基-9-磷杂二环[4.2.1]壬烷、9-(2,4-二甲基苯基)-9-磷杂二环[4.2.1]壬烷、9-乙基-9-磷杂二环[4.2.1]壬烷、9-环己基-9-磷杂二环[4.2.1]壬烷、9-环戊基-9-磷杂二环[4.2.1]壬烷、1,2-P,P'-二(9-磷杂二环[4.2.1]壬基)乙烷、1,3-P,P'-二(9-磷杂二环[4.2.1]壬基)丙烷、1,4-P,P'-二(9-磷杂二环[4.2.1]壬基)丁烷和它们的[3.3.1]异构体。

醛化反应条件的可选范围很宽。例如温度从 20 到 300℃。通常推荐从 150 到 250℃、特别是从 125 到 200℃范围的温度。反应压力一般在 1000 到 20000kPa a (10-200 bar a) 范围，但可选更低或更高压力。

优选反应压力在 2000 到 10000kPa a (20-100 bar a) 范围。催化剂与烯烃之比在 1:1000 至 1:1 的范围内是合适的。氢气与一氧化碳之比可在宽范围内选定,但通常高于 1 的比例对醇产品的形成有利。优选此摩尔比在从 2 到 10 的范围。

醛化过程可在或不在惰性溶剂存在下进行。可使用各种溶剂,如酮类,例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、苯乙酮和环己酮;芳香化合物类如苯、甲苯和二甲苯;卤代芳香化合物类如氯苯和邻二氯苯;卤代链烷烃类如二氯甲烷和四氯化碳;饱和烃类如己烷、庚烷、甲基环己烷和异辛烷;和腈类如苄腈和乙腈。

可采用适当方法进行后期处理和达到产物稳定和纯化目的。为此,可采用诸如蒸馏、萃取、水解和还原的方法。还原处理可以用担载于氧化铝载体的镍催化剂的加氢处理法或是例如用硼氢化钠还原法。产物稳定化处理旨在通过水解法脱除乙缩醛和通过还原法脱除醛类。

按照本发明的醛化过程一般可得到包括 8 到 36 个范围碳原子数醇的支化伯醇组合物,其中的醇至少一部分是支化的,平均每个分子的支链数至少为 0.7,支化包括甲基支化且任选包括乙基支化。优选支化伯醇组合物包括碳原子数在 11-19 范围的醇。优选支化伯醇组合物的至少 75%w、更优选至少 90%w 是由碳原子数在 11-19 范围的醇构成。实际上,通常支化伯醇组合物的最多 99.99%w、更通常最多 99.9%w 是由碳原子数在 11-19 范围的醇构成。当要由支化伯醇组合物制备表面活性剂硫酸酯盐时,优选支化伯醇组合物包括碳原子数在 15-18 范围的支化伯醇,在此情况下,优选支化伯醇组合物的至少 75%w、更优选至少 90%w 是由碳原子数在 15-18 范围的醇构成。实际上,通常支化醇组合物的最多 99.99%w、更通常最多 99.9%w 是由碳原子数在 15-18 范围的醇构成。

支化伯醇组合物中平均每个醇分子的支链数适宜为至少 0.8 且优选至少 0.9 如为 1.0,平均支链数适宜为至多 2.0、优选至多 1.5 且特别是至多 1.4。甲基支链数适宜为支链总数的至少 20%、更适宜至少 40%、优选至少 50%。实际上,甲基支链数通常为支链总数的至多

99%、更通常为至多 98%。若存在的话,乙基支链数适宜为支链总数的至少 0.1%、特别是至少 1%、更特别是至少 2%。乙基支链数适宜为支链总数的至多 20%、特别是至多 15%、更特别是至多 10%。若存在的话,除甲基和乙基之外的任何支链的数目少于支链总数的 10%、特别是少于 5%。若存在的话,除甲基和乙基之外的任何支链的数目多于支链总数的 0.1%、一般多于 1%。

支化伯醇组合物中存在的脂族季碳原子数优选较低。对一些生物降解性要求不高的应用来说,脂族季碳原子数适宜为少于所存在碳原子的 2%、更适宜为少于 1%。对任何应用、特别是对生物降解性非常重要的应用而言,脂族季碳原子数优选是 0.5%或更低、最优选少于 0.5%且特别是少于 0.3%。实际上,脂族季碳原子数通常多于所存在脂族碳原子的 0.01%、更通常是多于 0.05%。

支化伯醇组合物中支化伯醇含量一般至少为支化伯醇组合物重量的 70%w、更典型为至少 90%w、优选至少 95%w、更优选至少 99%w、特别是至少 99.9%w。实际上,支化伯醇含量通常至多为支化伯醇组合物重量的 99.99%w、更通常为至多 99.95%w。线性醇含量一般至多为支化伯醇组合物重量的 30%w、更典型为至多 10%w、优选至多 5%w、特别是至多 1%w、最特别是至多 0.1%w。实际上,线性醇含量通常至少为支化伯醇组合物重量的 0.01%w、更通常为至少 0.05%w。

支化醇可直接硫酸化,或先烷氧基化后再硫酸化。已知可用来使醇硫酸化的任何技术均可用于本发明。例如适合用于本发明的硫酸化方法可从 US-A-3462525、US-A-3428654、US-A-3420875、US-A-3506580、US-A-3579537 和 US-A-3524864。适宜的硫酸化方法包括通过与发烟硫酸、三氧化硫(SO_3)、氯磺酸(ClSO_3H)或氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)反应进行的硫酸化过程。

当使用发烟硫酸时,硫酸中三氧化硫的浓度一般从 1 到 30%w、优选从 2 到 20%w(基于发烟硫酸的重量计)。适宜的三氧化硫用量范围通常为 0.3-1.3 摩尔/摩尔支化醇,优选 0.4-1.0 摩尔/摩尔支化醇。硫

酸化反应可通过在从 20 到 70℃ 范围的温度下使支化醇与发烟硫酸接触的方法进行。

典型的三氧化硫硫酸化方法包括将液态醇或其乙氧化物与气态三氧化硫在一个用 20 至 70℃ 的水冷却的降膜硫酸化器的反应区中进行接触，得到醇的硫酸酯或其乙氧化物。反应适宜在大气压力下，例如 80-120 kPa a (0.8-1.2 bar a) 范围的壓力下进行。然后将醇的硫酸酯或其乙氧化物自降膜塔导出，并用碱如氢氧化钾中和，形成相应的醇硫酸酯盐或醇乙氧基硫酸酯盐。

适用的烷氧基化醇可通过将 0.1-0.6% w、优选 0.1-0.4% w 量的强碱（按支化醇的总重计）加入到支化醇中来制备，强碱一般为碱金属或碱土金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾，所起作用为烷氧基化催化剂。将所得混合物干燥，如通过气相脱除所存在的任何水，然后按每摩尔醇提供 1-12 摩尔环氧烷的计算量引入环氧烷，然后使所得混合物反应直到环氧烷耗尽，反应进程可以反应压力下降来跟踪。

适宜的环氧烷例如是环氧乙烷、1, 2-环氧丙烷、1, 2-环氧丁烷和 2, 3-环氧丁烷。环氧乙烷和 1, 2-环氧丙烷是优选的环氧烷。两种或多种环氧烷可作为混合物加入到反应混合物醇中或是顺序制备嵌段结构。适宜的反应温度在 120 至 220℃ 的范围内，优选在 140 至 160℃ 的范围内。适宜的反应压力通过向反应容器中导入要求量的环氧烷来达到，所述环氧烷在期望反应温度下具有高蒸气压。考虑到工艺安全性，环氧烷反应物的分压优选有所限定，例如低于 500 kPa a (5 bar a)，和/或优选反应物用惰性气体如氮气稀释到例如气相浓度为约 50% 或更低。但是，若采用本领域公知的适当预防措施来控制爆炸的危险，也可在更高的环氧烷浓度、更高的总压和更高的环氧烷分压下安全地进行该反应。对于环氧乙烷，优选总压为 400-1000 kPa a (4-10 bar a)，环氧乙烷分压为 200-600 kPa (2-6 bar a)，更优选总压为 500-800 kPa a (5-8 bar a)，环氧乙烷分压为 250-500 kPa a (2.5-5 bar a)。在压力作为反应程度量度的情况下，这些压力与初始压力有关。在此情况下，当压力不再随时间下降时可考虑反应基本上完全。

应该理解的一点是，烷氧基化过程的作用是每摩尔支化醇烷氧化物引入所期望平均数的环氧乙烷单元。例如，用每摩尔支化醇 3 摩尔环氧乙烷的量处理支化醇，可达到使每个醇分子的乙氧基化数为平均 3 个环氧乙烷部分/摩尔醇，虽然有相当比例的醇部分将与多于 3 个环氧乙烷部分结合和近似相等比例的醇部分与低于 3 个环氧乙烷部分结合。在典型的乙氧基化产品混合物中，还有很少比例的未反应醇。

按本发明制备的通用类型表面活性剂硫酸酯盐可用化学式 $(R-O-A_x-SO_3)_nM$ 表示，其中 R 代表按本发明的碳原子数在 8-36、特别是 11-19、更特别是 15-18 范围的支化伯醇的一部分，A 代表环氧乙烷的一部分，x 代表平均每个 R 部分的 A 部分数且在 0-15 范围，M 是选自碱金属离子、碱土金属离子、铵离子的阳离子及其混合物，且 n 是一个取决于阳离子 M 价数以使总电荷为零的数。铵离子可衍生自有 1、2 或 3 个有机基连接氮原子的有机胺。适宜的铵离子衍生自单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。优选铵离子是式 NH_4^+ 的铵。在优选实施方案中，M 代表钾或镁，钾离子可促进芳基磺酸（支化烷醇酯）盐的水溶性，镁可促进它们在软水中的性能。

优选类型的表面活性剂硫酸酯盐包括按本发明的碳原子数在 11-19、更特别是 15-18 范围支化伯醇的碱金属硫酸酯盐，和碳原子数在 11-19、更特别是 15-18 范围支化伯醇与环氧乙烷和 1, 2-环氧丙烷缩合产物的碱金属硫酸酯盐，在所述缩合产物中，乙氧基数范围从 3 到 12，乙氧基与 1, 2-丙氧基的比例从 4 到 12。

按本发明制备的表面活性剂、特别是表面活性剂硫酸酯盐可在许多应用包括洗涤剂配方如粒状洗衣剂配方、液体洗衣剂配方、液体餐具洗涤剂配方和诸如通用清洁剂、液体皂、洗发香波和液体擦洗剂的各种配方中用作表面活性剂。

表面活性剂硫酸酯盐发现特别适用于洗涤剂配方、尤其是洗衣剂配方。这些配方中除表面活性剂硫酸酯盐本身外，通常包括数种组分：其它离子型、非离子型、两性或阳离子型表面活性剂，助洗剂、辅助性助洗剂（聚羧酸酯），漂白剂及其活化剂，泡沫抑制剂，酶，防变灰

剂，荧光增白剂和稳定剂。

本液体洗衣剂配方一般包括与粒状洗衣剂配方相同的组分，但一般含较少的无机助洗剂组分。液体洗涤剂配方中通常存在水溶助剂。通用清洁剂可包括其它表面活性剂、助洗剂、泡沫抑制剂、水溶助剂和增溶剂醇。

本配方还可包含大量助洗剂和辅助助洗剂，其量最高达配方重量的 90%w、优选在 5-35%w 之间，以增强清洁作用。常用无机助洗剂的实例是磷酸盐、聚磷酸盐、碱金属碳酸盐、硅酸盐和硫酸盐。有机助洗剂的实例是聚羧酸盐、氨基酸盐如乙二氨基四乙酸盐、次氨基三乙酸酯、羟基羧酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐及取代和未取代的链烷二元和多元羧酸。适用于粒状洗衣剂和复配液体洗衣剂的另一类助洗剂包括各种例如能通过离子交换法降低水硬度的基本不溶于水的物质。特别是称作 A 型沸石的配合物硅铝酸钠就非常适合此用途。

本配方还包括有漂白作用的过氧化物如过硼酸盐、过碳酸盐、过硫酸盐和有机过氧酸。含过氧化物的配方还可含有稳定剂，如硅酸镁、乙二胺四乙酸钠或膦酸的钠盐。此外，漂白活性剂可用于增加无机过酸盐在低洗涤温度下的效率。特别适合此用途的是取代的羧酸酰胺如四乙酰基乙二胺、取代的羧酸如异壬基氧苯磺酸盐和氢氧化钠。

适宜的水溶助剂的实例是苯、甲苯和二甲苯磺酸的碱金属盐；甲酸、柠檬酸和琥珀酸的碱金属盐，碱金属氯化物，尿素，一、二和三乙醇胺。增溶剂醇的实例是乙醇、异丙醇、乙二醇或聚乙二醇、丙二醇和醚醇。

泡沫抑制剂的实例是高分子量脂肪酸皂、链烷烃和含硅消泡剂。特别是憎水性氧化硅颗粒是这些洗衣剂配方中有效的泡沫抑制剂。

已知能有效用于洗衣剂的酶的实例是蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶。优选能在洗涤和清洁剂的设计条件下有最佳性能的酶。

文献中描述了大量荧光增白剂。对于洗衣剂配方，二氨基芪二磺酸盐和取代的二苯乙烯基联苯的衍生物特别适用。

作为防变灰剂，优选使用有机性质的水溶性胶体。实例是水溶性

聚阴离子型聚合物如丙烯酸和马来酸的聚合物和共聚物，纤维素衍生物如羧甲基纤维素、甲基和羟乙基纤维素。

按本发明制备的表面活性剂，特别是表面活性剂硫酸酯盐还能在人身护理产品、提高油回收率用途和去除海面 and 内陆河道、水渠和湖泊的溢油用途中有很好的应用。

按本发明的配方中一般包括一或多种惰性组分。例如，液体洗涤剂组合物的其余部分一般为惰性溶剂或稀释剂，最常用的是水。粉末或粒状洗涤剂组合物一般含一些量的惰性填料或载体材料。

本文所述的平均每分子支链数、支链类型和位置的进一步详情和脂族季碳原子含量均按 US-A-5849960 所定义且它们的测定方法按 US-A-5849960 所述。进一步的分析方法和试验方法也按 US-A-5849960 所述。

本文所述低分子量有机化合物一般至多有 40 个碳原子、更典型为至多 20 个碳原子、特别是有至多 10 个碳原子、更特别是有至多 6 个碳原子，除非另有注明。有机化合物被认为是分子中包括碳原子和氢原子的化合物。低分子量有机化合物类不包括聚合物和酶。

如上所定义，碳原子数（即碳数）的范围包括所规定范围的数。本文所定义的碳原子数包括沿分子骨架的碳原子以及若存在的任何支链碳原子。

以下实施例将例示说明本发明范围内的特性。

实施例 1（预备例）

通过在 350℃ 的温度和 6000kPa a（60 bar a）的压力下，将含至少 5 个碳原子线性链烷烃且包括少量含氧化合物的费-托烃混合物在氢气存在下与担载于氧化硅-氧化铝的钯催化剂（0.5%wPd，55%wAl₂O₃，45%w SiO₂）接触，使该烃混合物置于加氢裂化和加氢异构化条件下处理，所用的液时空速为 0.5 l/l/h，氢气与蜡进料的比例为 400NI/l（室温下液体体积，NI 是指 0℃、100kPa（1bar）下的气体体积）。

加氢裂化和加氢异构化产物流通过蒸馏法和 5A 沸石分子筛分

离法进行分馏，以便得到由碳数在 14-17 范围的支化和线性链烷烃组成的异构链烷烃组合物。平均每个分子的支链数为 1.9。甲基支链数为总支链数的 60%。乙基支链数为总支链数的 15%。异构链烷烃组合物中存在的支化链烷烃量多于链烷烃组合物重量的 96%w，异构链烷烃组合物中存在的线性链烷烃量少于链烷烃组合物重量的 4%w。

通过在 490℃ 的温度和 250kPa a (2.5 bar a) 的压力下，将异构链烷烃组合物在氢气存在下与担载于 γ -氧化铝的铂催化剂(0.5%w 铂)接触，使异构链烷烃组合物置于脱氢条件下处理，进料中所用的氢气/链烷烃摩尔比为 4。链烷烃组合物的停留时间控制在使转化率为 15%。

脱氢产物通过 5A 沸石分子筛分离法进行分馏，移出链烷烃。得到无链烷烃的烯烃馏分。

通过在改进的钴催化剂存在下，将烯烃馏分与氢气/一氧化碳摩尔比为 1.7:1 的氢气和一氧化碳于 185℃ 的温度和 8000 kPa a (80 bar a) 的压力下进行反应，使烯烃馏分醛化，直到反应完成。

醛化反应产物经常规处理使醛化催化剂失活，将得到的醇产物稳定、纯化和干燥处理。

然后用已知方法将醇产物硫酸化。

实施例 2 (预备例)

重复实施例 1 的步骤，但略去分子筛分离步骤。以异构链烷烃组合物的重量计，所得异构链烷烃组合物中存在的支化链烷烃量是 80%w，所得异构链烷烃组合物中存在的线性链烷烃量是 20%w。所得异构链烷烃组合物中平均每个链烷烃分子的支链数为 1.5。本例的异构链烷烃组合物的其它方面与实施例 1 的相同。

实施例 3 (预备例)

重复实施例 1 的步骤，但费-托烃混合物基本由至少 30 个碳原子的线性链烷烃的蜡组成。所得异构链烷烃组合物类似于实施例 1 所详述的组合物。

实施例 4 (预备例)

重复实施例 3 的步骤，但略去分子筛分离步骤。以异构链烷烃组合物的重量计，所得异构链烷烃组合物中存在的支化链烷烃量是 90%w，所得异构链烷烃组合物中存在的线性链烷烃量是 10%w。所得异构链烷烃组合物中平均每个链烷烃分子的支链数为 1.7。本例的异构链烷烃组合物的其它方面与实施例 1 的相同。

实施例 5-8 (预备例)

重复实施例 1-4 的步骤，但每种情况下所得链烷烃组合物是由碳原子数在 13-17 范围而不是 14-17 范围的支化和线性链烷烃组成。所得异构链烷烃组合物的其它方面分别如实施例 1-4 所示。

实施例 9

用甲烷和合成气 (H_2 和 CO) 经聚合反应得到的 C_{9-24} 链烷烃通过蒸馏过程进行分离。将 $C_{15}-C_{16}$ 的样品用已知的脱氢/烯烃萃取方法进行脱氢处理，生成 $C_{15}-C_{16}$ 支化烯烃 (目标烯烃)。

季碳含量一般为 0.20 或更低的参比烯烃进料是通过线性内烯烃的异构化过程得到的 $C_{15}-C_{16}$ 支化烯烃 (“ISO 烯烃”)。参比样的异构化过程基本按 US-A-5849960 的实施例 2 所述步骤实施。目标烯烃和 ISO 烯烃具有如下特性：

表 1 烯烃进料

烯烃类型	ISO 烯烃	目标烯烃
烯烃, %wt	98.3	62
链烷烃, %wt	1.7	25
芳烃, %w	0	13

用基本按 US-A-5849960 所述的醛化方法由烯烃样品合成 $C_{16}-C_{17}$ 支化醇。采用同样 (相同条件和步骤) 的操作方法将 ISO 烯烃转化为 $C_{16}-C_{17}$ 支化醇 (ISO 醇, 下表 4 的 D), 以便为目标样品 (下表 4 的 E) 提供比较数据。

反应进程通过合成气的吸收量进行监测。异构化和纯化过程各步骤包括真空闪蒸脱除粗醇中重尾馏份和催化剂残留物的步骤、硼氢化

钠 (NaBH₄) 处理将甲酸酯和醛还原成醇的步骤、水洗 (3 次) 脱除未反应的硼氢化物和分解的硼酸盐的步骤和真空分馏将醇与未反应烯烃、所述产物链烷烃和任何残留催化剂和重尾馏份分离的步骤。硼氢化钠处理步骤中, 醛和甲酸酯的还原过程通过 FTIR 监测。

目标醇的支化指数为 1.5 且平均碳数为 16.1。可看到目标醇的如下结果:

表 2

醇端的支化分析 (C-1 指醇碳)

%无支化或在 C4+位支化	720
%在 C3 位的支化	11.7
%在 C2 位的甲基支链	6.7
%在 C2 位的乙基支链	1.4
%在 C2 位的丙基或更长链	8.3
%支链分类总计	
C1 (甲基)	60.7
C2 (乙基)	7.6
C3+ (丙基+)	31.6

参比样示出如下结果:

表 3

醇端的支化分析 (C-1 指醇碳)

%无支化或在 C4+位支化	63.6
%在 C3 位的支化	21.8
%在 C2 位的甲基支链	4.8
%在 C2 位的乙基支链	1.3
%在 C2 位的丙基或更长链	8.6
%支链分类总计	
C1 (甲基)	79.9
C2	10.0

C3+ (丙基+)

10.1

用 I.Dzidic 等人在《分析化学》64 卷 2227-2232 页 (1992) 中所述的一氧化氮汤森放电化学电离气相色谱/质谱法测定碳数分布。结果如下表所示:

表 4 碳数分布

	D (ISO 醇)				E (目标醇)		
	%支化醇	%线性醇	CND		%支化醇	%线性醇	CND
C14	0.1	0.0	0.1		0.0	0.0	0.0
C15	0.7	0.4	1.1		0.7	3.0	3.7
C16	26.5	1.0	27.5		33.9	14.7	48.6
C17	66.7	0.9	67.5		38.5	0.8	39.3
C18	3.4	0.0	3.4		7.8	0.0	7.8
C19	0.4	0.0	0.4		0.5	0.0	0.5
总计	97.8	2.2	100.0		81.5	18.5	100.0

注: 线性醇的量是根据纯标准化合物校准计算出来的。但是由于支化化合物缺少可溶性标样, 支化醇分布是在假定等同于所有组分的响应的条件下计算出来的。所得分布近似但不完全准确。

表格“醇端的支化分析 (C-1 指醇碳)”描述了分子中相对于分子醇端各位置连有支链的相关支化情况。当在相邻醇碳的位置 (C2) 上存在支化时, NMR 能够实际分辨出甲基、乙基和丙基或更长支链。当支化点在离醇碳 2 个碳的位置 (C3) 上时, 由 NMR 仅能知道支链位置但不能知道究竟是甲基、乙基和丙基或是更长支链。当支化点离醇碳 3 个键时, 则由 NMR 不能获知是否有任何类型的支化。因此, 条目“无支化或在 C4+位支化”是线性分子及支化点离醇碳 3+个键的分子的加和数。

表格“%支链分类总计”分别给出分子中 C1 (甲基)、C2 (乙基) 和 C3+ (丙基或更长链) 支链的量, 不管各支链在相对于醇端的哪个位置存在。

目标样品的 NMR 分析表明季碳原子含量低于 0.5%。已知含季碳

原子的分子很难生物降解。因此，季碳原子含量低于 0.5%能使这些材料很适合且能快速生物降解。

由第一小时的合成气吸收数据来计算共醛化速率。蒸馏过程中收集若干馏分，并用 GC-FID 和 FT-IR 进行分析。蒸馏期间收集的最后两个目标醇馏分（E）在室温下固化了，而参比样（D）仍为液态。

实施例 10

采用实施例 9 所述步骤，测定竞争产物中所含醇分子的季碳含量。竞争产物是高甲基支化的醇，是通过丙烯低聚后再进行醛化反应使烯烃转化为高甲基支化醇的方法制备的。季碳含量约为 0.6。US-A-5112519 描述此产物为“已知可用于润滑剂和洗涤剂配方的不求快速生物降解的高甲基支化的三癸醇”。

实施例 11

通过氯硫酸化反应可制备实施例 9 中 D 和 E 的硫酸酯并进行分析，结果如下：

料源	%AM	UOM	H ₂ O	硫酸酯	总计
D（实施例 9）	28.8	1.4	65.6	0.82	96.6
E（实施例 9）	30.9	1.3	62.8	0.73	95.7

AM=活性物质

UOM=未反应的有机物

显然，清楚地描述于各实施方案内容中的本发明某些特性也可集合到一个实施方案中提供。相反地，描述于一个实施方案内容中的本发明特性也可以分开形式或以任何适当的次级组合方式来提供。