

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/035530 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 303/00**

Ludwigshafen (DE). **STEPHAN, Jürgen** [DE/DE]; Meerfeldstrasse 61, 68163 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011378

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2003 (14.10.2003)

(74) **Anwalt: POHL, Michael**; REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER, Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 48 002.8 15. Oktober 2002 (15.10.2002) DE

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): STEINBRENNER, Ulrich** [DE/DE]; Müller-Thurgau-Weg 20, 67435 Neustadt (DE). **HEIDEMANN, Thomas** [DE/DE]; Paul-Klee-Strasse 2b, 68519 Viernheim (DE). **NARBESHUBER, Thomas** [DE/DE]; Lameystrasse 18, 68165 Mannheim (DE). **MAAS, Heiko** [DE/DE]; Elisabethstrasse 1, 68165 Mannheim (DE). **PRINZ, Martina** [DE/DE]; Heidelberger Strasse 55, 69221 Dossenheim (DE). **BOTTKE, Nils** [DE/DE]; Werderstrasse 12, 68165 Mannheim (DE). **TROPSCH, Jürgen** [DE/DE]; Im Oberen Berg 81, 67354 Römerberg (DE). **BENFER, Regina** [DE/DE]; Akazienweg 23, 67122 Altrip (DE). **FUNKE, Frank** [DE/DE]; Neustadter Ring 96, 67067

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF ALKYLARYL SULFONATES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKYLARYLSULFONATEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing alkylaryl sulfonates, the alkylaryl sulfonates obtained according to said method, alcohol mixtures and olefin mixtures obtained as intermediate products, alkylaromatic compounds obtained therefrom, the use of said alkylaryl sulfonates as surfactants, and detergents containing said surfactants.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten, die nach diesem Verfahren erhältlichen Alkylarylsulfonate sowie als Zwischenprodukte erhältlichen Alkoholgemische, Olefingemische und daraus erhältlichen alkylaromatischen Verbindungen, die Verwendung der Alkylarylsulfonate als Tenside und diese enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel.



WO 2004/035530 A2

Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten, die nach diesem Verfahren erhältlichen Alkylarylsulfonate sowie als Zwischenprodukte erhältlichen Alkoholgemische, Olefingemische und alkylaromatische Verbindungen, 10 die Verwendung der Alkylarylsulfonate als Tenside und diese enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel.

Es ist bekannt, Alkylbenzolsulfonate (ABS) als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln einzusetzen. Nachdem zunächst derartige 15 Tenside auf Basis von Tetrapropylenbenzolsulfonat eingesetzt wurden, die jedoch schlecht biologisch abbaubar waren, wurden in der Folgezeit überwiegend lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) eingesetzt. Aktuell werden an oberflächenaktive Verbindungen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln komplexe Anforderungen 20 bezüglich ihrer Eigenschaften gestellt, die von linearen Alkylbenzolsulfonaten nicht ausreichend erfüllt werden. So sollen Tenside für diesen Anwendungsbereich neben guten Wascheigenschaften, wozu auch gute Kaltwascheigenschaften zählen, auch eine gute Wasserhärtestabilität und gute biologische Abbaubarkeit aufweisen und 25 sich leicht zu verschiedenen Endprodukten formulieren lassen. Die anwendungstechnischen Eigenschaften von Alkylarylsulfonaten werden wesentlich durch die Kettenlänge und den Verzweigungsgrad der Alkylkette bestimmt. Dabei kann sich ein zu geringer Verzweigungsgrad negativ auf die Viskosität und die Löslichkeit der Verbindungen und somit ihre Formulierbarkeit auswirken, wohingegen 30 ein zu großer Verzweigungsgrad im Allgemeinen die biologische Abbaubarkeit der Produkte verschlechtert. Neben dem Verzweigungsgrad der Alkylkette spielt auch die Stellung des Arylrests innerhalb der Kette eine Rolle für die Produkteigenschaften. Dabei 35 lassen sich optimale Ergebnisse hinsichtlich mehrerer Eigenschaften (Löslichkeit, Viskosität, Wascheigenschaften, biologische Abbaubarkeit) in der Regel durch geeignete Auswahl der Anteile verschiedener Konstitutionsisomere (z. B. den 2-, 3-, etc. -Phenylalkananteil) steuern.

40

45

Die Herstellung von Alkylarylsulfonaten erfolgt in der Regel durch Alkylierung eines Aromaten, Sulfonierung und anschließende Neutralisation. Die Alkylierung erfolgt dabei beispielsweise nach der für die Alkylierung von aromatischen Ringen üblichen so genannten Friedel-Crafts-Alkylierung, durch Umsetzung mit einem Alkylierungsmittel, in der Regel wenigstens einem Alkohol oder Olefin, in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators. Es besteht ein großer Bedarf an wirtschaftlich in großen Mengen zur Verfügung stehenden Olefin- bzw. Alkoholgemischen mit geeignetem Verzweigungsgrad und geeigneter Stellung der Doppelbindung bzw. der Alkoholfunktion als Zwischenprodukte zur Weiterverarbeitung zu Alkylarylsulfonaten mit vorteilhaftem Eigenschaftsprofil.

Die DE-A-100 39 995 (WO 02/14266) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten durch Metathese eines C₄-Olefin gemischs zur Herstellung eines 2-Penten und/oder 3-Hexen enthaltenden Olefin gemischs, anschließende Dimerisierung zu einem C₁₀-C₁₂-Olefin gemisch, Umsetzung dieses Olefin gemischs mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in einer Friedel-Crafts-Alkylierung, Sulfonierung der erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen und Neutralisation zu Alkylarylsulfonaten.

Die WO 02/44114 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten durch Alkylierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs mit einem Gemisch von im statistischen Mittel vorwiegend einfach verzweigten C₁₀-C₁₄-Olefinen und anschließende Sulfonierung.

Die DE-A-101 48 577 (WO 03/29172) betrifft ein der DE-A-100 39 995 vergleichbares Verfahren, bei dem die Herstellung des C₄-Olefin gemischs aus großtechnisch zur Verfügung stehenden Flüssiggasen (liquified petroleum gas), Erdgas (liquified natural gas) oder so genannten MTO-Strömen (Methanol-to-olefine) erfolgt.

Die deutsche Patentanmeldung P 102 13 492.8 beschreibt ein der DE-A-101 48 577 vergleichbares Verfahren, wobei dem C₁₀-C₁₂-Olefin gemisch vor dem Einsatz zur Alkylierung zusätzlich lineare Olefine zugesetzt werden können.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten zur Verfügung zu stellen, die sich vorteilhaft für den Einsatz als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln eignen. Sie sollen insbesondere ein geeignetes Eigenschaftsprofil aus guten Wascheigenschaften, insbesondere guten Kaltwascheigenschaften, einer guten biologischen Abbaubarkeit, Unempfindlichkeit gegenüber Wasserhärte sowie eine gute Formulierbarkeit zu verschiedenen Endprodukten aufweisen.

Dabei soll das Verfahren auf großtechnisch zur Verfügung stehenden, kostengünstigen und leicht zugänglichen Bausteinen beruhen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch
5 ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten gelöst wird, bei dem man ein C₄-C₆-Monoolefine enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch einer Hydroformylierung und das erhaltene Aldehydgemisch anschließend einer Aldolkondensation und nachfolgenden Hydrierung unterzieht. Dabei werden als Zwischenprodukte Alkoholge-
10 mische mit vorteilhaftem Verzweigungsgrad der Alkylkette und Stellung der Alkoholfunktion erhalten, die sich, gegebenenfalls nach einer Dehydratisierung zu einem C₁₀-C₁₄-Monoolefingemisch-Zwischenprodukt mit vergleichbaren vorteilhaften Eigenschaften, zu Alkylarylsulfonaten weiter umsetzen lassen. Gegenstand der Er-
15 findung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten, bei dem man

- a) ein olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch bereitstellt, das im Wesentlichen Monoolefine mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen
20 enthält,
- b) das Monoolefingemisch durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines Aldehydgemischs hydroformyliert,
25
- c) das Aldehydgemisch einer Aldolkondensation unter Erhalt eines Gemischs kondensierter α,β -ungesättigter Aldehyde unterzieht,
- d) das in Schritt c) erhaltene Gemisch mit Wasserstoff in Gegen-
30 wart eines Hydrierkatalysators unter Erhalt eines Gemischs gesättigter Alkohole mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen hydriert,
- e) gegebenenfalls das in Schritt d) erhaltene Alkoholgemisch zu
35 einem Olefingemisch dehydratisiert, das im Wesentlichen Olefine mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen enthält,
- f) das in Schritt d) erhaltene Alkoholgemisch oder das in Schritt e) erhaltene Olefingemisch mit einem aromatischen
40 Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt eines Gemischs alkylaromatischer Verbindungen umsetzt, und
- g) das in Schritt f) erhaltene Gemisch alkylaromatischer Verbin-
45 dungen sulfoniert und neutralisiert.

Bereitstellen eines olefinhaltigen C₄-C₆-Kohlenwasserstoffgemischs

Vorzugsweise wird in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch bereitgestellt, das
5 sich von einem oder mehreren technisch zur Verfügung stehenden Olefingemischen ableitet. Bevorzugte großtechnisch zur Verfügung stehende Olefingemische resultieren aus der Kohlenwasserstoff-Spaltung bei der Erdölverarbeitung, beispielsweise durch Katcracken, wie Fluid Catalytic Cracking (FCC), Thermocracken
10 oder Hydrocracken mit anschließender Dehydrierung. Ein geeignetes technisches Olefingemisch ist der C₄-Schnitt. C₄-Schnitte sind beispielsweise durch Fluid Catalytic Cracking oder Steamcracken von Gasöl bzw. durch Steamcracken von Naphtha erhältlich. Je nach Zusammensetzung des C₄-Schnitts unterscheidet man den Ge-
15 samt-C₄-Schnitt (Roh-C₄-Schnitt), das nach der Abtrennung von 1,3-Butadien erhaltene so genannte Raffinat I sowie das nach der Isobutenabtrennung erhaltene Raffinat II. Ein weiteres geeignetes technisches Olefingemisch ist der bei der Naphtha-Spaltung erhältliche C₅-Schnitt. Für den Einsatz in Schritt a) geeignete
20 olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen lassen sich weiterhin durch katalytische Dehydrierung geeigneter großtechnisch zur Verfügung stehender Paraffingemische erhalten. So gelingt beispielsweise die Herstellung von C₄-Olefin-Gemischen aus Flüssiggasen (liquified petroleum gas, LPG) und
25 verflüssigbaren Erdgasen (liquified natural gas, LNG). Letztere umfassen neben der LPG-Fraktion auch zusätzlich größere Mengen höhermolekularer Kohlenwasserstoffe (leichtes Naphtha) und eignen sich somit auch zur Herstellung von C₅- und C₆-Olefin-Gemischen. Die Herstellung von olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen,
30 die Monoolefine mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten, aus LPG- oder LNG-Strömen gelingt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, die neben der Dehydrierung in der Regel noch einen oder mehrere Aufarbeitungsschritte umfassen. Ein geeignetes Herstellverfahren umfasst beispielsweise die Dehydrierung, anschlie-
35 ßende Abtrennung oder Partialhydrierung der bei der Dehydrierung erhaltenen Diene und Alkine sowie die Isolierung der C₄-C₆-Olefine. Alternativ kann auf die Dehydrierung zunächst die Isolation der C₄-C₆-Olefine folgen, gefolgt von der Abtrennung oder Partialhydrierung der Diene und/oder Alkine sowie gegebenenfalls weite-
40 rer Nebenprodukte. Des Weiteren ist es auch möglich, zunächst einen geeigneten C₄-C₆-Paraffinschnitt zu isolieren und anschließend der Dehydrierung und weiteren Aufarbeitung zu unterziehen. Geeignete Verfahren und Katalysatoren zur Dehydrierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen sind beispielsweise in der
45 DE-A-100 47 642, US 4,788,371, WO 94/29021, US 5,733,518,

EP-A-0 838 534, WO 96/33151 und WO 96/33150 beschrieben, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Ein geeignetes Verfahren zur Überführung von LNG-Strömen in
5 C₄-Olefin Gemische ist das so genannte methanol-to-olefine-Verfahren (MTO-Verfahren) oder auch als methanol-to-gasoline (MTG)-Verfahren bezeichnete Verfahren, bei dem Methanol an einem geeigneten Katalysator dehydratisiert wird. Diesbezüglich wird auf die Offenbarung in Weissermel, Arpe, Industrielle organische Chemie,
10 4. Auflage 1994, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 36 ff Bezug genommen.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von für den Einsatz in Schritt a) geeigneten olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen
15 ist die Chlorierung-Dehydrochlorierung geeigneter Paraffine. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung linearer Olefin-Gemische aus linearen Paraffinen. Geeignete olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische, insbesondere C₆-Olefin Gemische, werden auch durch Oligomerisierung und gegebenenfalls Fraktionierung
20 niedriger Olefine erhalten. Dazu zählt beispielsweise das Dimer-sol-Verfahren zur Herstellung isomerer Hexene durch Oligomerisierung von Propenen und Butenen an Übergangsmetallkatalysatoren.

Die in Schritt a) eingesetzten Kohlenwasserstoffgemische können
25 neben Monoolefinen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen zusätzlich noch gesättigte Kohlenwasserstoffe mit gleicher, geringerer oder höherer Kohlenstoffanzahl enthalten, wie beispielsweise Propan, Butane, Pentane, Hexane, Heptane etc. Der Anteil dieser Komponenten, die sich gegenüber den erfindungsgemäßen Verfahrensmaßnahmen
30 inert verhalten, kann in einem Bereich von etwa 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 60 Mol-% liegen und beträgt vorzugsweise weniger als 40 Mol-% (bezogen auf Gesamtkohlenwasserstoffgemisch).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Kohlenwasserstoffgemische können
35 neben Monoolefinen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen auch noch monoolefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit geringerer oder höherer Kohlenstoffanzahl, wie Propen, Heptene, Octene etc. enthalten. Vorzugsweise beträgt der Anteil an solchen Monoolefinen höchstens 10 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 5 Mol-% und
40 insbesondere höchstens 3 Mol-% (bezogen auf Gesamtolefin Gehalt).

Sind in dem olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch für den Einsatz in Schritt a) Diolefine und/oder Alkine enthalten, so werden diese vor der Hydroformylierung vorzugsweise auf weniger als
45 10 ppm, insbesondere auf weniger als 5 ppm, entfernt. Die Entfer-

nung erfolgt vorzugsweise durch selektive Hydrierung nach bekannten Verfahren, z. B. gemäß EP-A-81 041 und DE-A-1 568 542.

Alternativ erfolgt die Abtrennung von Diolefinen oder Alkinen
5 durch Extraktion, insbesondere durch Extraktivdestillation. Dabei wird die Flüchtigkeit der abzutrennenden Komponenten eines Gemischs, wie z. B. Butadien, durch Zusatz geeigneter organischer Lösungsmittel erniedrigt. Geeignete Lösungsmittel für die Extraktivdestillation sind beispielsweise Aceton, Furfural, Acetonitril,
10 Dimethylacetamid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon. Die Extraktivdestillation eignet sich insbesondere zur Aufarbeitung von C₄-Crackschnitten, die neben Butadien zusätzlich relativ hohe Anteile an Alkinen, wie Methyl-, Ethyl- und Vinylacetylen sowie Methylallen enthalten.

15 Vorzugsweise werden aus dem in Schritt a) bereitgestellten Kohlenwasserstoffgemisch außerdem sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone oder Ether weitgehend entfernt. Zudem können gewünschtenfalls weitere in dem Kohlenwasserstoffgemisch enthaltene Verunreinigungen, wie Wasser, organische Chloride, Schwefelverbindungen etc. entfernt werden. Hierzu kann das olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemisch mit geeigneten Adsorptionsmitteln, wie z. B. einem Molekularsieb, insbesondere einem Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 3 bis 5 Å, in Kontakt
20 gebracht werden. Geeignete Adsorbentmaterialien sind beispielsweise Selexsorb® CD und CDO.

Vorzugsweise wird in Schritt a) ein Kohlenwasserstoffgemisch bereitgestellt, das 0 bis 80 Gew.-% C₄-Olefine, 20 bis 100 Gew.-%
30 C₅-Olefine, 0 bis 60 Gew.-% C₆-Olefine und 0 bis 10 Gew.-% von den zuvor genannten Olefinen verschiedene Olefine, jeweils bezogen auf den Gesamtolefingehalt, enthält. Besonders bevorzugt enthält das in Schritt a) bereitgestellte Kohlenwasserstoffgemisch 0 bis 50 Gew.-% C₄-Olefine, 50 bis 100 Gew.-% C₅-Olefine, 0 bis
35 50 Gew.-% C₆-Olefine und 0 bis 5 Gew.-% davon verschiedene Olefine. Insbesondere enthält das in Schritt a) bereitgestellte Kohlenwasserstoffgemisch 0 bis 40 Gew.-% C₄-Olefine, 60 bis 100 Gew.-% C₅-Olefine, 0 bis 30 Gew.-% C₆-Olefine und 0 bis 3 Gew.-% davon verschiedene Olefine. Ein ganz besonders bevorzugtes Kohlenwasserstoffgemisch enthält 0 bis 10 Gew.-% C₄-Olefine,
40 80 bis 100 Gew.-% C₅-Olefine, 0 bis 20 Gew.-% C₆-Olefine und 0 bis 3 Gew.-% davon verschiedene Olefine.

Vorzugsweise wird in Schritt a) ein Kohlenwasserstoffgemisch bereitgestellt, das einen Gehalt an linearen Monoolefinen von mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtolefin-

gehalt, aufweist. Dabei sind die Monoolefine ausgewählt unter 1-Buten, 2-Buten, 1-Penten, 2-Penten, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen und Mischungen davon.

- 5 Die Bereitstellung der olefinhaltigen Kohlenwasserstoffe in Schritt a) kann eine Abtrennung von verzweigten Olefinen umfassen. Geeignet sind übliche, aus dem Stand der Technik bekannte Abtrennverfahren, die auf unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von linearen und verzweigten Olefinen bzw. auf unterschiedlichen Reaktivitäten, die selektive Umsetzungen ermöglichen, beruhen. So kann beispielsweise Isobuten von C₄-Olefinmischungen, wie Raffinat I, durch eine der folgenden Methoden abgetrennt werden:
- 10
- 15 - Molsiebtrennung
 - fraktionierte Destillation
 - reversible Hydratisierung zu tert.-Butanol
 - sauer katalysierte Alkohol-Addition an einen tertiären Ether, z. B. Methanol-Addition zu Methyl-tert.-butylether (MTBE)
 - 20 - irreversible katalysierte Oligomerisierung zu Di- und Tri-Isobuten
 - irreversible Polymerisation zu Polyisobuten

- Derartige Verfahren sind in K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, 4. Auflage, S. 76 - 81, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1994 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.
- 25

- Vorzugsweise wird in Schritt a) ein olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch bereitgestellt, dessen Gehalt an linearen Pentenen und/oder Hexenen mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, insbesondere mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtolefingehalt, beträgt.
- 30

- 35 Vorzugsweise weist das in Schritt a) bereitgestellte Kohlenwasserstoffgemisch einen Gehalt an linearen Pentenen (1-Penten und/oder 2-Penten) von mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, insbesondere mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtolefingehalt, auf.

40

- Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens unterwirft man zur Bereitstellung des olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischs in Schritt a) ein 1-Buten und 2-Buten enthaltendes C₄-Kohlenwasserstoffgemisch einer Metathese an einem Metathesekatalysator und trennt das erhaltene Reaktionsgemisch auf, wobei ein 2-Penten enthaltender Strom und gegebenenfalls wenig-
- 45

stens ein weiterer monoolefinhaltiger Strom für den Einsatz in Schritt b) erhalten wird.

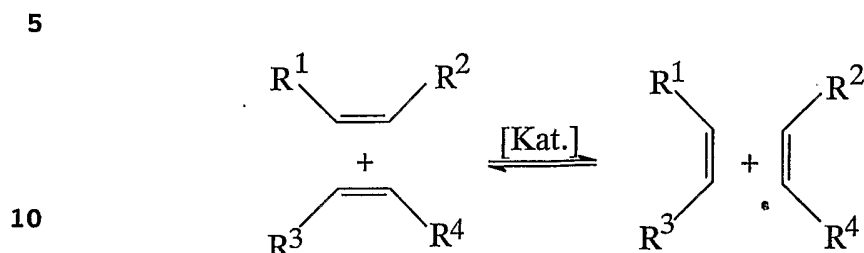
Zur Metathese geeignete C₄-Kohlenwasserstoffgemische, die 1-Buten und 2-Buten sowie gegebenenfalls Isobuten enthalten, sind die zuvor genannten C₄-Schnitte, wie sie beispielsweise durch Fluid Catalytic Cracking von Gasöl und Steamcracken von Gasöl oder Naphtha erhalten werden. Geeignet sind auch die zuvor beschriebenen Butengemische, wie sie bei der Dehydrierung von Butan-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen oder bei der Dimerisierung von Ethen anfallen. Vorzugsweise werden vor der Metathese Diolefine oder Alkine aus dem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch entfernt. Vorzugsweise beträgt der Anteil an diesen Komponenten in dem zur Metathese eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisch weniger als 10 ppm, insbesondere weniger als 5 ppm. Vorzugsweise werden außerdem sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone oder Ether sowie Schwefelverbindungen und weitere Verunreinigungen nach den zuvor beschriebenen gängigen Methoden, wie Extraktion oder Adsorption, entfernt.

Der Butengehalt, bezogen auf 1-Buten, 2-Buten und Isobuten, des zur Metathese eingesetzten C₄-Kohlenwasserstoffgemischs beträgt vorzugsweise 1 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 99 Gew.-%, und insbesondere 50 bis 90 Gew.-%. Vorzugsweise liegt das Verhältnis von 1-Buten zu 2-Buten in einem Bereich von 20:1 bis 1:2, insbesondere bei etwa 10:1 bis 1:1. Vorzugsweise enthält das zur Metathese eingesetzte C₄-Kohlenwasserstoffgemisch weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-% Isobuten. Besonders bevorzugt wird als Einsatzstoff ein so genanntes Raffinat II verwendet, bei dem es sich um einen an Butadien und Isobuten angereicherten C₄-Schnitt aus einer FCC-Anlage oder einem Steamcracker handelt. Raffinat II weist folgende typische Zusammensetzung auf:

i-, n-Butan	15 bis 26 Mol-%, bevorzugt 15 bis 20 Mol-%
i-Buten	1 bis 3 Mol-%
1-Buten	26 bis 40 Mol-%, bevorzugt 35 bis 40 Mol-%
trans-2-Buten	27 bis 32 Mol-%
cis-2-Buten	14 bis 16 Mol-%

Geeignete Metatheseverfahren zur Herstellung von 2-Penten enthaltenden Strömen und gegebenenfalls weiteren monoolefinhaltigen Strömen sind beispielsweise in der DE-A-100 13 253, EP-A-1 069 101, WO 00/39058 und DE-A-100 39 995 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

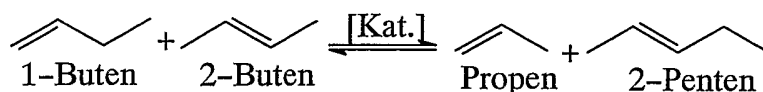
Der Begriff "Metathese" bezeichnet formal den Austausch der Alkylidengruppen zwischen zwei Alkenen in Gegenwart von homogenen oder heterogenen Übergangsmetallkatalysatoren gemäß folgender Gleichung:



- 15 Bei der Metathese von 1-Buten und 2-Buten enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischen treten prinzipiell folgende Primärumssetzungen der Edukte auf:

Kreuzmetathese von 1-Buten mit 2-Buten

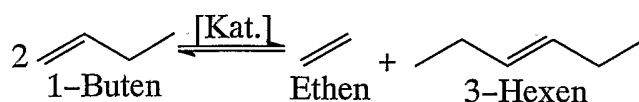
20



25

Selbstmetathese von 1-Buten

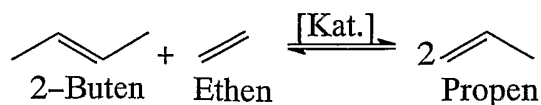
30



- Des Weiteren kann es zu Folgereaktionen zwischen den bei den Primärreaktionen gebildeten Produkten bzw. zwischen Produkten und noch vorhandenen Edukten kommen. Eine für die Zusammensetzung des bei der Metathese erhaltenen Produktgemischs bedeutsame Reaktion ist die Ethenolyse von 2-Buten durch bei der Metathese gebildetes oder zugesetztes Ethen gemäß folgendem Schema:

40 Ethenolyse von 2-Buten

45



Sofern in dem zur Metathese eingesetzten C₄-Kohlenwasserstoffgemisch noch geringe Mengen an Isobuten oder anderen verzweigten Olefinen enthalten sind, können bei der Metathese auch geringe Mengen verzweigter Produkte gebildet werden. Bevorzugt wird die Menge an bei der Metathese gebildeten verzweigten C₅- und C₆-Olefinen möglichst gering und insbesondere geringer als 3 Gew.-% gehalten.

In Abhängigkeit von den jeweils angestrebten Produkten, wie 2-Penten, 3-Hexen, gegebenenfalls deren Isomeren sowie gegebenenfalls Propen, kann die äußere Massenbilanz des Verfahrens gezielt durch Verschiebung des Gleichgewichts durch Rückführung bestimmter Teilströme beeinflusst werden. So kann beispielsweise die 3-Hexen-Ausbeute erhöht werden, indem durch Rückführung von 2-Penten in die zur Metathese eingesetzte Reaktionszone das Gleichgewicht der Kreuzmetathese von 1-Buten mit 2-Buten in Richtung auf die Edukte verschoben wird. Bei der dann in der Reaktionszone bevorzugt ablaufenden Selbstmetathese von 1-Buten zu 3-Hexen wird zusätzlich Ethen gebildet, welches in einer Folge-reaktion mit 2-Buten zum Wertprodukt Propen reagiert.

Bevorzugt werden die Reaktionsbedingungen bei der Metathese und die Verfahrensmaßnahmen bei der Auftrennung des erhaltenen Reaktionsgemischs so gewählt, dass ein Monoolefin-haltiger Strom mit hohem 2-Pentengehalt erhalten wird. Bevorzugt wird in Schritt a) ein olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch mit einem 2-Pentengehalt von mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtolefingehalt des Kohlenwasserstoffgemischs erhalten. Vorzugsweise beträgt der 2-Pentengehalt mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtkohlenwasserstoffgemisch.

Bevorzugt werden die Reaktionsbedingungen der Metathese und die Verfahrensmaßnahmen bei der Auftrennung des erhaltenen Reaktionsgemischs so gewählt, dass ein weiterer 3-Hexen-haltiger Strom erhalten wird. Vorzugsweise weist dieser Strom einen 3-Hexengehalt von mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtolefingehalt des Stroms, auf. Vorzugsweise beträgt der 3-Hexengehalt des Stroms wenigstens 1 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 10 Gew.-% und insbesondere wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtkohlenwasserstoffgehalt des Stroms.

Zur Auftrennung kann das Reaktionsgemisch der Metathese einem oder mehreren Trennschritten unterworfen werden.

Geeignete Trennvorrichtungen sind die üblichen, dem Fachmann bekannten Apparaturen. Dazu zählen z. B. Destillationskolonnen, z. B. Bodenkolonnen, die gewünschtenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen, Seitenabzügen, etc. ausgerüstet sein
5 können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer, Sambay-Verdampfer, etc. und Kombinationen davon. Bevorzugt erfolgt die Isolierung der Olefinfraktion durch ein- oder mehrstufige fraktionierte Destillation.

10 Allgemein wird das Reaktionsgemisch der Metathese aufgetrennt in

- 1) einen Purgestrom,
- 2) einen an nichtumgesetzten Edukten angereicherten Strom, der in den Metathesereaktor zurückgeführt wird, und
15 3) einen Produktstrom.

Bevorzugt können zur Metathese in Schritt a) die in der EP-A-1 069 101 und DE-A-100 13 253 beschriebenen Verfahren eingesetzt werden, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.
20 Dabei wird bei dem ersten Verfahren gegebenenfalls bei der Metathese gebildetes Ethen in die Reaktionszone zurückgeführt, während bei dem zweiten Verfahren zusätzlich noch Ethen in die Reaktionszone dosiert wird.

25 Vorzugsweise umfasst das in Schritt a) eingesetzte Metatheseverfahren die folgenden Schritte:

- a1) Umsetzung eines 1-Buten, 2-Buten, gegebenenfalls Isobuten und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffgemischs in einer Reaktionszone in Gegenwart eines Metathesekatalysators unter Erhalt eines C₂-C₆-Olefine enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischs,
30
- a2) destillative Auftrennung des Austrags aus der Reaktionszone in eine an C₂-C₄-Olefinen angereicherte und Butane enthaltende erste Leichtsiederfraktion, die ausgeschleust wird, und in eine an C₅-C₆-Olefinen angereicherte sowie Butene und Butane enthaltende Schwersiederfraktion,
35
- a3) destillative Auftrennung der in Schritt a2) erhaltenen ersten Schwersiederfraktion in eine an Butenen und Butanen angereicherte zweite Leichtsiederfraktion, eine an Pentenen angereicherte Mittelsiederfraktion und eine an Hexenen angereicherte zweite Schwersiederfraktion, wobei die zweite Leichtsiederfraktion und gegebenenfalls wenigstens ein Teil der Mittelsiederfraktion oder der zweiten Schwersiederfraktion in die Reaktionszone zurückgeführt werden und die nicht zurückge-
40
45

fürten Teile der Mittelsiederfraktion und der zweiten Schwersiederfraktion als Produkt ausgeschleust werden, oder

- 5 a4) destillative Auftrennung der in Schritt a2) erhaltenen ersten Schwersiederfraktion in eine an Buten, Pentenen und Butanen angereicherte zweite Leichtsiederfraktion und eine an Hexenen angereicherte zweite Schwersiederfraktion, wobei die zweite Leichtsiederfraktion in die Reaktionszone zurückgeführt wird und die zweite Schwersiederfraktion als Produkt ausgeschleust wird.

Die zuvor beschriebenen Varianten werden nachfolgend zur Veranschaulichung in den Figuren 1 und 2 anhand vereinfachter Verfahrensschemata erläutert. Die Umsetzungen sind zur besseren Übersicht jeweils ohne signifikante Mengen Isobuten im C₄-Feed dargestellt. Dabei bedeuten:

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| C ₂ ⁼ | = Ethen |
| C ₃ ⁼ | = Propen |
| 20 C ₄ ⁼ | = 1- und 2-Buten |
| C ₄ ⁻ | = n- und i-Butan |
| C ₅ ⁼ | = 2-Penten |
| C ₆ ⁼ | = 3-Hexen |
| C ₄ -Re | = C ₄ -Recycle |
| 25 n-Bu | = n-Butene |
| C _{4/5} -Re | = C _{4/5} -Recycle |
| C ₅ -Re | = C ₅ -Recycle |

Alternativ umfasst das Metatheseverfahren die Schritte a) bis d), wobei man

- 35 a) einen C₄-Alkene enthaltenden Strom C₄⁼ mit einem Metathesekatalysator, der mindestens eine Verbindung eines Metalls der VI.b, VII.b oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält, in Kontakt bringt, wobei zumindest ein Teil der C₄-Alkene zu C₂- bis C₆-Alkenen umgesetzt wird, und den dabei gebildeten C₂- bis C₆-Alkene enthaltenden Stoffstrom (Strom C₂₋₆⁼) von dem Metathesekatalysator abtrennt,
- 40 b) in einem Schritt b) aus dem Strom C₂₋₆⁼ Ethylen destillativ entfernt und so einen C₃- bis C₆-Alkene enthaltenden Stoffstrom herstellt (Strom C₃₋₆⁼) und einen im Wesentlichen aus Ethylen bestehenden Stoffstrom (Strom C₂⁼) herstellt,
- 45 c) in einem Schritt c) den Strom C₃₋₆⁼ destillativ in einen im Wesentlichen aus Propylen bestehenden Stoffstrom (Strom C₃⁼), einen im Wesentlichen aus C₆-Alkenen bestehenden Stoffstrom

- (Strom $C_6^=$) und einen oder mehrere Stoffströme, ausgewählt aus folgender Gruppe: einen im Wesentlichen aus C_4 -Alkenen bestehenden Stoffstrom (Strom $C_4^=$), einen im Wesentlichen aus C_5 -Alkenen bestehenden Stoffstrom (Strom $C_5^=$) und einen im Wesentlichen aus C_4 - und C_5 -Alkenen bestehenden Stoffstrom (Strom $C_{4-5}^=$) auftrennt,
- 5 d) in einem Schritt d) einen oder mehrere Stoffströme bzw. Teile davon, ausgewählt aus der Gruppe Strom $C_4^=$, Strom $C_5^=$ und Strom $C_{4-5}^=$, ganz oder teilweise zur Herstellung von Ausgangsstrom $C_4^=$ verwendet (Recyclestrom), und gegebenenfalls den oder die Ströme, bzw. den oder die Teile davon, die nicht Recyclestrom sind, ausschleust.
- 10 15 Dieses Verfahren wird in der deutschen Patentanmeldung 102 14 442.7 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Metathese mit zweistufiger Destillation und partieller C_4 -Rückführung Gewinnung von 2-Penten und 3-Hexen (Fig. 1):

20

Der aus C_2 - C_6 -Olefinen und Butanen bestehende Austragsstrom des Metathesereaktors R wird in der Destillation D1 getrennt in eine Fraktion aus Ethen, Propen und 0 bis 50 % der nicht umgesetzten Butene und Butane, welche gegebenenfalls in die Aufarbeitungssequenz eines Crackers eingespeist werden, sowie eine Hochsiederfraktion, die aus Rest- C_4 sowie gebildetem 2-Penten und 3-Hexen besteht. Letztere wird in einer Kolonne D2 destilliert zur Gewinnung von 2-Penten als Seitenabzug und 3-Hexen. Beide Ströme fallen mit einer Reinheit von > 99 % an. Die C_4 -Fraktion wird über Kopf abgezogen und in den Metathesereaktor R zurückgeführt. Kolonne D2 kann auch als Trennwandkolonne ausgelegt sein. Der Reaktor R und die Kolonne D1 können zu einer Reaktivdestillationseinheit gekoppelt werden.

25 30 35

Der Kopfausgang der Destillationskolonne D1 kann zur Erhöhung der Ausbeute an C_5 / C_6 -Olefinen bei Bedarf in den Metathesereaktor R zurückgeführt werden.

Metatheseschritt mit zweistufiger Destillation und partieller C_4 - und C_5 -Rückführung, Maximierung der Hexenausbeute (Fig. 2):

40

Der aus C_2 - C_6 -Olefinen und Butanen bestehende Austragsstrom des Metathesereaktors R wird in der Destillation D1 getrennt in eine Fraktion aus Ethen, Propen und 0 bis 50 % der nicht umgesetzten Butene und Butane, welche gegebenenfalls in die Aufarbeitungssequenz eines Crackers eingespeist werden, sowie eine Hochsieder-

45

fraktion, die aus Rest-C₄ sowie gebildetem 2-Penten und 3-Hexen besteht. Letztere wird in einer Kolonne D2 destilliert zur Gewinnung von 3-Hexen, welches mit einer Reinheit von > 99 % isoliert wird. Die C₄-Fraktion wird zusammen mit Penten über Kopf genommen 5 und in den Metathesereaktor R zurückgeführt. Der Reaktor R und die Kolonnen D1 und D2 können zu einer Reaktivdestillationseinheit gekoppelt werden.

Bevorzugt ist ein Metatheseverfahren, umfassend die zuvor beschriebenen Schritte a1) bis a3) entsprechend Fig. 1. Dieses Verfahren ermöglicht durch Rückführung von 3-Hexen bzw. 2-Penten in die Reaktionszone die Ausbeute an dem jeweils nicht zurückgeführten Olefin zu erhöhen. Vorzugsweise wird dabei nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der 3-Hexen-haltige Strom teilweise oder 15 vollständig in die Reaktionszone zurückgeführt, wobei als Mittelsiederfraktion ein Monoolefin-haltiger Strom für den Einsatz in Reaktionsschritt b) mit hohem 2-Pentengehalt erhalten wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung des Produktverhältnisses in dem bei der Metathese erhaltenen Reaktionsgemisch besteht in einer entsprechenden Einstellung des 1-Buten/2-Buten-Verhältnisses in dem zur Metathese eingesetzten olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch. Dazu kann das Einsatzkohlenwasserstoffgemisch gewünschtenfalls vor der Metathesereaktion einer Isomerisierung 25 unterzogen werden. Geeignete Katalysatoren für die Isomerisierung werden in der DE-A-100 13 253 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Geeignete Katalysatoren für die Metathese sind bekannt und umfassen 30 heterogene und homogene, vorzugsweise heterogene Katalysatorsysteme. Im Allgemeinen eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren Katalysatoren auf Basis eines Übergangsmetalls der VI., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wobei vorzugsweise Katalysatoren auf Basis von Mo, W, Re und Ru 35 verwendet werden.

Ein besonders bevorzugter heterogener Katalysator ist Re₂O₇ auf einem Trägermaterial. Geeignete Trägermaterialien sind Al₂O₃, wie γ -Al₂O₃, sowie Mischoxide, wie z. B. SiO₂/Al₂O₃, B₂O₃/SiO₂/Al₂O₃ 40 oder Fe₂O₃/Al₂O₃. Der Rheniumoxid-Gehalt liegt unabhängig vom Träger in einem Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

Geeignete homogene Katalysatoren sind solche, die 45

15

- a) mindestens einen Übergangsmetallalkyliden-Komplex (Übergangsmetallcarben-Komplex) oder
- b) eine zur Bildung eines Komplexes a) geeignete Kombination aus
 5 einer Übergangsmetallverbindung und wenigstens einem weiteren Agens, bevorzugt einem Alkylierungsmittel, oder
- c) eine zur Bildung eines Komplexes a) mit den im bereitgestellten Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenen Olefinen geeignete
 10 Übergangsmetallverbindung

umfassen.

Dazu zählen homogene Katalysatoren, die ausgewählt sind unter Ru-
 15 theniumalkylidenkomplexen der Formel $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}'_3)$, bevorzugt $\text{RuCl}_2(=\text{CHC}_6\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$, $(\eta^6\text{-p-Cymol})\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)/(\text{CH}_3)_3\text{SiCHN}_2$, $(\eta^6\text{-p-Cymol})\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)/\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2$, Molybdänalkylidenkomplexen, bevorzugt $((\text{CH}_3)_3\text{CO})_2\text{Mo}(=\text{N}-[2,6-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{-C}_6\text{H}_3])(=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5)$,
 20 $[(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_2\text{Mo}(=\text{N}-[2,5-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{-C}_6\text{H}_3])(=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5)$ sowie $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, $\text{WOCl}_2(\text{O}-[2,6\text{-Br}_2\text{-C}_6\text{H}_3])/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{WCl}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2(\text{Sn}(\text{CH}_3)_4)/\text{EtOH}$, $\text{WOCl}_4/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$.

Eine Übersicht über geeignete homogene Katalysatoren findet sich
 25 in der EP-A-1 069 101, S. 10, Z. 40 bis S. 11, Z. 32, worauf hier Bezug genommen wird.

Die Metathese kann in flüssiger Phase oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bei der Flüssigfahrweise werden Druck und Temperatur im Metatheseschritt so gewählt, dass alle Reaktionspartner
 30 in flüssiger Phase vorliegen. Dabei liegt die Temperatur vorzugsweise in einem Bereich von etwa 0 bis 150 °C, besonders bevorzugt 20 bis 110 °C. Der Druck liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 2 bis 200 bar, besonders bevorzugt 5 bis 40 bar. Für die Metathese in der Gasphase liegt die Temperatur vorzugsweise in einem Bereich von etwa 20 bis 300 °C, besonders bevorzugt 50 bis 200 °C. Der Druck liegt dann vorzugsweise in einem Bereich von etwa 1 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1 bis 5 bar.

40 Werden in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens C₅-Olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische und C₆-Olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische, insbesondere 3-Hexenhaltige Kohlenwasserstoffgemische, erhalten, so können diese in einem integrierten Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten eingesetzt werden.
 45 Dabei werden die C₅-Olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemische in der zuvor beschriebenen Reaktionssequenz aus den Schritten b) bis g) eingesetzt. Die C₆-Olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemische

werden nach einer alternativen Verfahrenssequenz, umfassend die folgenden Schritte B) bis D) eingesetzt:

- 5 B) Dimerisierung des C₆-Olefin-haltigen Kohlenwasserstoffgemischs und gegebenenfalls wenigstens eines Teils des C₅-Olefin-haltigen Kohlenwasserstoffgemischs an einem Dimerisierungskatalysator zu einem C₁₀-C₁₂-Olefine enthaltenden Gemisch,
- 10 C) Umsetzung des in Schritt B) erhaltenen C₁₀-C₁₂-Olefinmischs mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt eines Gemischs alkylaromatischer Verbindungen, und
- 15 D) Sulfonierung und Neutralisierung des in Schritt C) erhaltenen Gemischs.

Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten, die die Reaktionsschritte B) bis D) umfassen, sind in der DE-A-1 003 995 und
20 der deutschen Patentanmeldung 101 48 577 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird kann das in Schritt B) erhaltene C₁₀-C₁₂-Olefine enthaltende Gemisch zusätzlich (als so
25 genannter Cofeed) in Verfahrensschritt f) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein integriertes Verfahren wie zuvor beschrieben.

30

Hydroformylierung

Geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung in Schritt b) sind bekannt und umfassen im Allgemeinen ein Salz oder eine Komplexverbindung eines Elementes der VIII. Nebengruppe des Periodensystems. Vorzugsweise ist das Metall der VIII. Nebengruppe ausgewählt unter Cobalt, Ruthenium, Iridium, Rhodium, Nickel, Palladium und Platin. Für das erfindungsgemäße Verfahren werden bevorzugt Salze und insbesondere Komplexverbindungen des Rhodiums
40 oder des Cobalts verwendet.

Geeignete Salze sind beispielsweise die Hydride, Halogenide, Nitrate, Sulfate, Oxide, Sulfide oder die Salze mit Alkyl- oder Arylcarbonsäuren oder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren. Geeignete
45 Komplexverbindungen sind beispielsweise die Carbonylverbindungen und Carbonylhydride der genannten Metalle sowie Komplexe mit Aminen, Amiden, Triarylphosphinen, Trialkylphosphinen, Tricycloal-

kylphosphinen, Olefinen, oder Dienen als Liganden. Die Liganden können auch in polymerer oder polymergebundener Form eingesetzt werden. Auch können Katalysatorsysteme in situ aus den oben genannten Salzen und den genannten Liganden hergestellt werden.

5

Geeignete Alkylreste der Liganden sind die zuvor beschriebenen linearen oder verzweigten C₁-C₁₅-Alkyl-, insbesondere C₁-C₅-Alkylreste. Cycloalkyl steht vorzugsweise für C₃-C₁₀-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, die gegebenenfalls auch mit C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein können. Unter Aryl versteht man vorzugsweise Phenyl (Ph) oder Naphthyl, das gegebenenfalls mit 1, 2, 3 oder 4 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, z. B. Methoxy, Halogen, vorzugsweise Chlorid, oder Hydroxy, das gegebenenfalls auch ethoxyliert sein kann, substituiert ist.

15

Geeignete Rhodiumkatalysatoren bzw. -katalysatorvorstufen sind Rhodium(II)- und Rhodium(III)salze wie Rhodium(III)chlorid, Rhodium(III)nitrat, Rhodium(III)sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat (Rhodiumalaun), Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)carboxylat, vorzugsweise Rhodium(II)- und Rhodium(III)acetat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-2-ethylhexanoat, Rhodium(III)oxid, Salze der Rhodium(III)säure und Trisammoniumhexachlororhodat(III).

Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe der allgemeinen Formel

$$\text{RhX}_m\text{L}^1\text{L}^2(\text{L}^3)_n$$
 worin X für Halogenid, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, Alkyl- oder Arylcarboxylat, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonat, insbesondere Phenylsulfonat und Toluolsulfonat, Hydrid oder das Diphenyltriazin-Anion, wobei L¹, L², L³ unabhängig voneinander für CO, Olefine, Cycloolefine, vorzugsweise Cyclooctadien (COD), Dibenzophosphol, Benzonitril, PR₃ oder R₂P-A-PR₂, m für 1, 2 oder 3 und n für 0, 1 oder 2 stehen. Unter R (die Reste R können gleich oder verschieden sein) sind Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste zu verstehen, vorzugsweise Phenyl, p-Tolyl, m-Tolyl, p-Ethylphenyl, p-Cumyl, p-t.-Butylphenyl, p-C₁-C₄-Alkoxyphenyl, vorzugsweise p-Anisyl, Xyl, Mesityl, p-Hydroxyphenyl, das gegebenenfalls auch ethoxyliert vorliegen kann, Isopropyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. A steht für 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen. Bevorzugt stehen L¹, L² oder L³ unabhängig voneinander für CO, COD, P(Phenyl)₃, P(i-Propyl)₃, P(Anisyl)₃, P(OC₂H₅)₃, P(Cyclohexyl)₃, Dibenzophosphol oder Benzonitril. X steht bevorzugt für Hydrid, Chlorid, Bromid, Acetat, Tosylat, Acetylacetonat oder das Diphenyltriazin-Anion, insbesondere für Hydrid, Chlorid oder Acetat.

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexa-

noat, Cobaltnaphthenoat, sowie die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl. Bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren die Cobaltcarbonylkomplexe und insbesondere Dicobaltoctacarbonyl verwendet.

Die genannten Verbindungen des Rhodiums und Cobalts sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden. Diese Herstellung kann auch in situ erfolgen, wobei die katalytisch aktive Spezies auch aus den zuvor genannten Verbindungen als Katalysatorvorstufen erst unter den Hydroformylierungsbedingungen gebildet werden kann.

Wird ein Hydroformylierungskatalysator auf Basis von Rhodium eingesetzt, so im Allgemeinen in einer Menge von 1 bis 150 ppm, bevorzugt bei 1 bis 100 ppm. Die Reaktionstemperatur liegt für einen Hydroformylierungskatalysator auf Basis von Rhodium im Allgemeinen im Bereich von Raumtemperatur bis 200 °C, bevorzugt 50 bis 170 °C.

Wird ein Hydroformylierungskatalysator auf Basis von Cobalt eingesetzt, so im Allgemeinen in einer Menge von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu hydroformylierenden Olefine. Die Reaktionstemperatur liegt für einen Hydroformylierungskatalysator auf Basis von Cobalt im Allgemeinen im Bereich von etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt von 100 bis 220 °C, besonders bevorzugt von 150 bis 200 °C.

Die Reaktion kann bei einem erhöhten Druck von etwa 10 bis 650 bar durchgeführt werden.

Das Molmengenverhältnis von $H_2:CO$ beträgt im Allgemeinen etwa 1:5 bis etwa 5:1 und vorzugsweise etwa 1:1.

Vorzugsweise wird in Schritt b) ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, der zur Hydroformylierung linearer Monoolefine unter Erhalt eines hohen Anteils an n-Aldehyden befähigt ist.

Wie zuvor beschrieben, wird nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt a) ein olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch bereitgestellt, das einen Anteil an linearen Olefinen von mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtolefingehalt aufweist. Dabei kann es sich sowohl um Olefine mit endständigen Doppelbindungen, wie 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen, als auch um Olefine mit innen-

ständigen Doppelbindungen, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen und 3-Hexen handeln. Allgemein kommt es bei der Hydroformylierung von Olefinen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen auf Grund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden Kohlenstoffatome einer

5 Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde. Zusätzlich kann es auch zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen, d. h. zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position und umgekehrt. Bevorzugt werden in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt, die möglichst selektiv die Hydroformylierung terminaler Olefine mit hoher Selektivität gegenüber dem linearen Aldehyd ermöglichen. Des Weiteren sollen die eingesetzten Hydroformylierungskatalysatoren beim Einsatz von Olefinen mit innerständigen Doppelbindungen zur einer Verschiebung dieser Doppelbindungen auf eine terminale Position und anschließender Hydroformylierung mit hoher Selektivität gegenüber dem linearen Aldehyd befähigt sein. Dies wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einem Hydroformylierungskatalysator verstanden, der zur Hydroformylierung linearer Monoolefine unter Erhalt eines hohen Anteils an n-Aldehyden (hohe n-Selektivität) befähigt ist.

10
15
20

Hydroformylierungskatalysatoren mit hoher n-Selektivität sind aus dem Stand der Technik bekannt. Dazu zählen Komplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe mit Bis- und Polyphosphitliganden, wie sie

25 in der US 4,668,651, der US 4,748,261, der US 4,769,498 und der US 4,885,401 beschrieben sind. Dazu zählen weiterhin Komplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe mit zweizähligen Phosphoratomhaltigen Liganden, die eine 1,1'-Biphenylylen-Brückengruppe oder eine 1,1'-Binaphthylylen-Brückengruppe aufweisen, wie sie in der

30 WO 98/19985 und der EP-A-0 937 022 beschrieben sind. Auf die genannten Liganden wird hier in vollem Umfang Bezug genommen.

Vorzugsweise wird in Schritt b) ein Aldehydgemisch erhalten, das, bezogen auf den Gesamtaldehydgehalt, 0 bis 80 Gew.-% C₅-Aldehyde, 20 bis 100 Gew.-% C₆-Aldehyde und 0 bis 20 Gew.-% von den zuvor genannten Aldehyden verschiedene Aldehyde aufweist. Besonders bevorzugt wird in Schritt b) ein Aldehydgemisch erhalten, das 0 bis 50 Gew.-% C₅-Aldehyde, 50 bis 100 Gew.-% C₆-Aldehyde und 0 bis 15 Gew.-% davon verschiedene Aldehyde aufweist. Insbesondere wird

35 40 in Schritt b) ein Aldehydgemisch erhalten, das 0 bis 30 Gew.-% C₅-Aldehyde, 70 bis 100 Gew.-% C₆-Aldehyde und 0 bis 10 Gew.-% davon verschiedene Aldehyde aufweist.

Vorzugsweise wird in Schritt b) ein Aldehydgemisch erhalten, das

45 einen Gehalt an Aldehyden ohne Verzweigung des Kohlenstoffgerüsts in 2-Position relativ zur Carbonylgruppe von mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbeson-

20

dere mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtaldehydgehalt, aufweist. Besonders bevorzugt wird in Schritt b) ein Aldehydgemisch erhalten, das einen Gehalt an linearen Aldehyden von mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% und speziell
5 mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtaldehydgehalt, aufweist. Dabei sind die linearen Aldehyde ganz besonders bevorzugt ausgewählt unter 1-Pentanal, 1-Hexanal, 1-Heptanal und Mischungen davon.

10 Insbesondere wird in Schritt b) ein Aldehydgemisch erhalten, dessen Gehalt an 1-Hexanal und/oder 1-Heptanal mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, insbesondere mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtaldehydgehalt, beträgt.

15 Vorzugsweise weist das in Schritt b) bereitgestellte Aldehydgemisch einen Gehalt an 1-Hexanal von mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, insbesondere mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtaldehydgehalt, auf.

20 Aldolkondensation

Zwei Aldehydmoleküle C_x - und C_y -Aldehyd (x, y = Kohlenstoffatomanzahl) können zu α, β -ungesättigten $C_{(x+y)}$ -Aldehyden kondensiert werden. So lassen sich beispielsweise zwei Moleküle 1-Hexanal zu
25 2-Butyloct-2-enal kondensieren.

Die Aldolkondensation in Schritt c) erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. in Gegenwart einer wässrigen Base als Katalysator. Als basischer Katalysator wird vorzugsweise ein Alkalimetallhydroxid, wie KOH oder NaOH, oder ein Alkalimetall- C_1 - C_4 -Alkoholat,
30 wie Natriummethanolat, verwendet. Der Katalysator wird in der Regel in einer Menge von 0,05 bis 25 Mol-%, vorzugsweise von 0,1 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Aldehyd, eingesetzt. Alternativ kann auch ein heterogener basischer Katalysator, wie Magnesium- und/oder Aluminiumoxid eingesetzt werden.
35

Die Reaktion kann entweder lösungsmittelfrei oder vorzugsweise in einem Lösungsmittel erfolgen. Geeignete Lösungsmittel umfassen C_1 - C_4 -Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol,
40 n-Butanol, sec-Butanol oder tert-Butanol und auch deren Gemische mit C_5 - C_7 -Alkanen, wie n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan oder Cyclohexan.

Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 0 bis 150 °C, besonders bevorzugt 20 bis 130 °C und insbesondere 20 bis 110 °C.
45

21

Die Aldolkondensation wird vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt.

- Das erhaltene Reaktionsgemisch wird anschließend gegebenenfalls
5 neutralisiert. Hierzu sind die gängigen mineralischen oder organischen Säuren geeignet. Bei Verwendung von nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln und einer wässrigen Base als Katalysator ist eine Neutralisation in der Regel nicht erforderlich, da sich die Reaktionsprodukte und gegebenenfalls nicht umgesetzte
10 Edukte in der organischen Phase sammeln, während die Base in der wässrigen Phase verbleibt. Des Weiteren ist eine Neutralisation bei Verwendung eines heterogenen Katalysators in der Regel nicht erforderlich.
- 15 Vorzugsweise wird aus dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls vorhandenes Wasser mittels üblicher Verfahren, beispielsweise durch Phasentrennung, Verwendung von Trockenmitteln oder azeotroper Destillation, abgetrennt.
- 20 Im Allgemeinen werden unter den Bedingungen der Aldolkondensation die in dem eingesetzten Aldehydgemisch enthaltenen linearen Aldehyde vollständig zu den entsprechenden Aldolkondensationsprodukten umgesetzt. Sofern das zur Aldolkondensation eingesetzte Aldehydgemisch noch Anteile verzweigter Aldehyde enthält, beispielsweise
25 weise 2-Alkyl-substituierte Aldehyde aus der Addition des Kohlenmonoxids an den 2-Kohlenstoff endständig linearer Olefine oder aus der Hydroformylierung von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, so können diese beispielsweise im Anschluss an die Aldolkondensation aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Des
30 Weiteren kann die Aldolkondensation unter Bedingungen durchgeführt werden, die auch verzweigte Aldehyde erfasst. Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform wird in Schritt c) ein Produktgemisch erhalten, das neben kondensierten, α,β -ungesättigten Aldehyden nicht umgesetzte Aldehyde des in Schritt b) erhaltenen
35 Aldehydgemischs enthält (vorzugsweise verzweigte Aldehyde), die nicht abgetrennt, sondern gemeinsam mit den (im Wesentlichen aus den linearen Aldehyden) kondensierten α,β -ungesättigten Aldehyden im Hydrierschritt d) eingesetzt werden, wobei wenigstens ein Teil der nicht umgesetzten Aldehyde vor der Hydrierung eine Aldolkon-
40 densation eingeht.

- Vorzugsweise wird in Schritt c) ein Aldehydgemisch erhalten, das einen Gehalt an kondensierten α,β -ungesättigten Aldehyden von mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf
45 den Gesamtaldehydgehalt aufweist.

Vorzugsweise wird in Schritt c) ein Aldehydgemisch erhalten, dessen Gehalt an 2-Butyloct-2-enal mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtaldehydgehalt, beträgt.

5

Hydrierung

Zur Hydrierung in Schritt d) wird das Aldehydgemisch aus Schritt c) mit Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Hydrierungskatalysators umgesetzt.

10

Geeignete Hydrierungskatalysatoren umfassen im Allgemeinen Übergangsmetalle, wie Cr, Mo, W, Mn, Rh, Co, Fe, Ni, Pd, Pt, Cu, Ru, etc., deren Mischungen, deren Oxide sowie deren Mischoxide.

15

Diese können zur Erhöhung der Aktivität und/oder Stabilität auf Träger, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid aufgebracht werden. Bei der Verwendung von Fe, Co und Ni in elementarer Form werden diese geeigneterweise als Metallschwamm, in Form so genannter Raney-Katalysatoren, eingesetzt.

20

Bevorzugt wird für eine Hydrierung mit gleichzeitiger Aldolkondensation von in Schritt c) nicht umgesetzten Aldehyden ein Mischoxid-Katalysator eingesetzt. Ein besonders bevorzugter Katalysator für diese Verfahrensvariante umfasst Nickel(II)oxid, Kupfer(II)oxid, Mangan(II/IV)oxid, Natriumoxid und Phosphorsäure. Vorzugsweise beträgt dabei das Gewichtsverhältnis von Natriumoxid zu Phosphorsäure zu Manganoxid zu Kupferoxid zu Nickeloxid 1:3-4:5-7:15-25:50-70. Besonders bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis 1:3,2-3,6:5,5-6,0:18-22:58-63.

30

Vorzugsweise reagieren wenigstens 80 Mol-%, besonders bevorzugt wenigstens 95 Mol-%, der in der Hydrierung eingesetzten nicht kondensierten Aldehyde unter vorheriger Aldolisierung.

35

Die Hydrierung erfolgt vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Die Hydriertemperatur beträgt vorzugsweise 80 bis 200 °C, 100 bis 180 °C und insbesondere 100 bis 150 °C. Der Wasserstoffdruck liegt vorzugsweise in einem Bereich von 100 bis 300 bar, besonders bevorzugt von 150 bis 250 bar.

40

Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls in an sich bekannter Weise. Vorzugsweise wird das Reaktionsgemisch vom Katalysator unter Verwendung der üblichen, zuvor genannten Destillationsvorrichtungen, destillativ abgetrennt und fraktioniert. Die Fraktionierung erfolgt vorzugsweise über Oberflächenrektifikatoren, insbesondere mit Füllkörperkolonnen, die mit Schüttfüllung, wie Raschig-Rin-

45

23

gen, Sattelkörpern, Pall®-Ringen, Drahtspiralen, etc., oder systematisch angeordneten Kolonneneinbauten, wie Gewebepackungen, gefüllt sein können. Vorzugsweise erfolgt die Rektifikation unter verringertem Druck.

5

Durch das erfindungsgemäße Verfahren müssen im Hydroformylierungsschritt b) vorteilhafterweise keine durch einen zusätzlichen Isomerisierungsschritt hergestellten α -Olefine eingesetzt werden. Interne Olefine isomerisieren entweder unter den Hydroformylierungsbedingungen zu α -Olefinen oder zu anderen internen Olefinen, die hydroformyliert werden, oder werden als solche hydroformyliert. Erfindungsgemäß müssen die dabei entstandenen und in der Aldolreaktion weniger reaktiven verzweigten Aldehyde nicht, wie sonst üblich, verworfen oder aufwendig isomerisiert werden. Vorteilhafterweise können sie im Gemisch mit den linearen Aldehyden den Folgeschritten Aldolisierung c) und Hydrierung d) unterworfen werden, wobei auch sie im letzten Schritt zumindest teilweise aldolisieren und zu den entsprechenden Alkoholen hydriert werden. Das erfindungsgemäße Verfahren nutzt somit auf optimierte Weise ansonsten als störend oder wertlos betrachtete Nebenprodukte.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemische gesättigter Alkohole.

25

Vorzugsweise weisen die in Schritt d) erhaltenen Alkoholgemische eine Hydroxid-Zahl im Bereich von 200 bis 500 mg KOH/g Produkt, besonders bevorzugt von 250 bis 350 mg KOH/g Produkt auf.

30 Die erfindungsgemäßen Alkoholgemische weisen vorzugsweise einen mittleren Verzweigungsgrad im Bereich von 1 bis 2,5, besonders bevorzugt 1 bis 2, insbesondere 1 bis 1,5 und speziell 1 bis 1,2 auf.

35 Als Verzweigungsgrad (V) ist die Zahl der Methylgruppen in einem Molekül des Alkohols abzüglich 1 definiert. Der mittlere Verzweigungsgrad ist das statistische Zahlenmittel $(\sum n_i V_i / \sum n_i)$ der Verzweigungsgrade in einer Probe. Die mittlere Anzahl der Methylgruppen in den Molekülen einer Probe kann leicht mittels

40 ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Hierzu wird z. B. bei Gemischen von Alkoholen gleicher Kohlenstoffatomanzahl die den Methylprotonen entsprechende Signalfläche durch drei dividiert und zu der durch zwei dividierten Signalfläche der Methylenprotonen der CH_2OH -Gruppe ins Verhältnis gesetzt. Bei Gemischen von Alkoholen unterschiedlicher Kohlenstoffatomanzahl wird zusätzlich das Zahlenmittel der Kettenlänge benötigt. Die Bestimmung des mittleren Verzweigungsgrads kann auch rechnerisch aus der mittels Ga-

schromatographie ermittelten Zusammensetzung des Alkoholgemischs erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Alkoholgemische eignen sich in vorteilhaf-
5 ter Weise als Zwischenprodukte zur Herstellung von Alkylarylsul-
fonaten. Diese Alkylarylsulfonate zeichnen sich durch sehr gute
Kaltwascheigenschaften und eine verbesserte Stabilität gegenüber
hartem Wasser aus. Ihre biologische Abbaubarkeit entspricht der
von linearen Alkylbenzolsulfonaten und ist besser als die von aus
10 dem Stand der Technik bekannten verzweigten Alkylbenzolsulfona-
ten, insbesondere solchen auf Basis von Propylentetrameren.

Die erfindungsgemäßen Alkoholgemische eignen sich weiter vorteil-
haft für die Funktionalisierung zur Herstellung grenzflächenakti-
15 ver Alkoxilat-Gemische. Diese weisen vorteilhafterweise in der
Regel bessere anwendungstechnische Eigenschaften, wie z. B. eine
vergleichbare biologische Abbaubarkeit, ein verringertes Schaum-
vermögen oder ein verbessertes Gelverhalten, auf als Alkoxilate,
die auf aus dem Stand der Technik bekannten Alkoholgemischen ba-
20 sieren.

Vorzugsweise findet bei der Hydrierung ein möglichst vollständi-
ger Umsatz statt, so dass die Carbonylzahl der nach dem erfin-
dungsgemäßen Verfahren erhaltenen Alkoholgemische im Allgemeinen
25 gering ist. Im Allgemeinen weisen die erfindungsgemäßen Alkohol-
gemische eine Carbonylzahl von höchstens 5 auf.

Ebenso ist die Anzahl der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen
der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Alkoholgemi-
30 sche im Allgemeinen sehr gering. Vorzugsweise weisen die erfin-
dungsgemäßen Alkoholgemische eine Iodzahl von höchstens 1 mg
Iod/g, besonders bevorzugt von höchstens 0,5 mg Iod/g und insbe-
sondere von höchstens 0,2 mg Iod/g auf.

35 Vorzugsweise wird in Schritt d) ein Alkoholgemisch erhalten, des-
sen Gehalt an 2-Butyloctanol mindestens 80 Gew.-%, besonders be-
vorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtalkoholge-
halt, beträgt.

40 Dehydratisierung

Gewünschtenfalls können die in Schritt d) erhaltenen Alkoholgemi-
sche vor ihrem Einsatz zur Alkylierung in Schritt f) zu einem
Olefinmisch dehydratisiert werden, das im Wesentlichen Olefine
45 mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen enthält.

25

Die Dehydratisierung kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Geeignete Verfahren sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 1011-1012 (1992) und der dort zitierten Literatur beschrieben, 5 worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Nach einer geeigneten Ausführungsform erfolgt die Dehydratisierung in Gegenwart von H_2SO_4 oder H_3PO_4 als wasserentziehenden Reagenzien. Bevorzugt erfolgt die Dehydratisierung als Gasphaseneliminierung in Gegenwart eines Metalloxids, wie Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 oder WO_3 oder 10 in Gegenwart eines Sulfids oder Zeoliths. Bevorzugt ist die Gasphaseneliminierung in Gegenwart von Al_2O_3 . Die Temperatur bei der Gasphaseneliminierung liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 150 bis 500 °C.

15 In der Regel erfolgt bei der Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen gleichzeitig eine Isomerisierung. So wird bei der Dehydratisierung von 2-Butyloctanol neben dem primären Reaktionsprodukt 2-Butyloct-1-en überwiegend 5-Methylundec-4-en und 5-Methylundec-5-en erhalten.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die in Schritt e) erhaltenen Olefingemische.

Die in Schritt e) erhaltenen erfindungsgemäßen Olefingemische 25 weisen vorzugsweise einen mittleren Verzweigungsgrad im Bereich von 1 bis 2,5, besonders bevorzugt 1 bis 2,0, insbesondere 1 bis 1,5 und speziell 1 bis 1,2 auf. Der Verzweigungsgrad der Olefine ist dabei definiert als die Zahl der C-Atome in einem Molekül, die mit 3 C-Atomen verknüpft sind plus zweimal die Zahl der C- 30 Atome, die mit 4 C-Atomen verknüpft sind.

Die erfindungsgemäßen Olefingemische eignen sich in vorteilhafter Weise zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten.

35 In einer geeigneten Ausführungsform werden die in den Schritten a) bis e) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Olefingemische vor ihrer weiteren Verwendung mit wenigstens einem weiteren Olefin oder einem nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Olefingemisch gemischt. Für diese Zugabe eignen sich 40 zum einen reine C_{10} - C_{14} -Olefine. Für diese Zugabe eignen sich weiterhin Olefingemische, wie sie durch Dimerisierung von C_4 - C_6 -Olefingemischen nach den zuvor beschriebenen Dimerisierungsverfahren erhalten werden. Dazu zählen insbesondere die durch Dimerisierung von C_6 -Olefin-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen nach dem zuvor 45 beschriebenen Dimerisierungsschritt B) erhaltenen C_{10} - C_{12} -Olefine. Für die Zugabe eignen sich weiterhin lineare und verzweigte C_{10} - C_{14} -Olefingemische aus anderen Quellen als den zuvor beschrie-

26

benen. Als Quelle für lineare Olefingemische eignen sich vorzugsweise:

- 5 a) Olefine aus einer Ethenoligomerisierung, z. B. dem Shell Higher Olefin Prozess (SHOP, siehe Weissermel-Arpe, Industrielle organische Chemie, 3. Aufl., S. 93-94),
- b) Olefine aus einem Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Verfahren,
- 10 c) Olefine aus der Paraffindehydrierung z. B. via PACOL-DEFINE-Verfahren. Die Paraffine stammen dabei vorzugsweise aus einem SORBEX- oder MOLEX-Prozess mit Rohstoffen aus einem Tieftemperatur Fischer-Tropsch-Verfahren oder aus Erdöldestillaten,
- 15 d) Olefine aus der Dehydratisierung von linearen Alkoholen, gewonnen beispielsweise aus nativen Quellen bzw. durch Hydrierung von Fettsäuren aus nativen Quellen.

Bevorzugt enthalten die zur Alkylierung in Schritt f) eingesetzten
20 ten Olefingemische 5 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 100 Gew.-% und insbesondere 50 bis 100 Gew.-% eines nach den Schritten a) bis e) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Olefingemischs.

25 Bevorzugt enthalten die zur Alkylierung in Schritt f) eingesetzten Olefingemische 0 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 80 Gew.-% und insbesondere 0 bis 50 Gew.-% eines Olefingemischs, das durch Dimerisierung von C₄-C₆-Olefinen erhalten wurde. Bevorzugt handelt es sich dabei um das nach dem zuvor beschriebenen
30 Dimerisierungsschritt B) erhaltene C₁₀-C₁₂-Olefingemisch.

Bevorzugt enthalten die zur Alkylierung in Schritt f) eingesetzten Olefingemische 0 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 80 Gew.-% und insbesondere 0 bis 20 Gew.-% eines von den zuvor
35 beschriebenen Olefingemischen verschiedenen Gemischs, das im Wesentlichen lineare C₁₀-C₁₄-Olefine enthält.

Bevorzugt enthalten die zur Alkylierung in Schritt f) eingesetzten Olefingemische 0 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis
40 80 Gew.-%, insbesondere 0 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% eines von den zuvor beschriebenen Olefingemischen verschiedenen Gemischs, das im Wesentlichen verzweigte C₁₀-C₁₄-Olefine enthält.

Vorzugsweise wird in Schritt e) ein Olefingemisch erhalten, dessen Gehalt an 5-Methylundec-4-en und/oder 5-Methylundec-5-en mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtolefingehalt, beträgt.

5

Alkylierung

Geeignete Verfahren zur Alkylierung aromatischer Ringe durch Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol oder Olefin in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators sind prinzipiell bekannt und werden als Friedel-Crafts-Alkylierung bezeichnet. Geeignete Friedel-Crafts-Alkylierungsverfahren werden in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 534-539 und der dort aufgeführten Literatur beschrieben, worauf hier in vol-

10

15

Allgemein geeignete Alkylierungskatalysatoren sind Lewis-Säuren und Protonensäuren.

20 Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein heterogener Alkylierungskatalysator eingesetzt. Geeignete heterogene Katalysatoren können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Dazu zählen beispielsweise formstabile und geträgerte heterogene Katalysatoren, wie Metall(misch)oxid-Katalysatoren,

25

Schichtsilikate und Tone. Dabei können die Katalysatoreigenschaften gewünschtenfalls durch literaturbekannte Methoden, wie Ionenaustausch, Steaming, Blockierung acidier Zentren modifiziert werden. Vorzugsweise weisen die eingesetzten Katalysatoren sauren Charakter auf. Die eingesetzten Katalysatoren können sowohl als

30

Pulver als auch als Formkörper vorliegen. Bei einem Einsatz der Katalysatoren als Formkörper ist auf eine ausreichende Porosität zu achten. Die Herstellung von Katalysatorformkörpern kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. Tablettieren oder Extrudieren, erfolgen.

35

Mögliche heterogene Katalysatoren für die Alkylierung sind:

Beta (z. B. WO 98/09929, US 5,877,370, US 4,301,316, US 4,301,317) Faujasit (CN 1169889), Schichtsilikate, Tone

40

(EP 711600), fluorierter Mordenit (WO 00/23405), Mordenit (EP 466558), ZSM-12, ZSM-20, ZSM-38, Mazzite, Zeolith L, Cancrin, Gmelinit, Offretit, MCM-22, etc. Bevorzugt sind formselektive 12-Ring-Zeolithe. Ganz besonders bevorzugt sind Mordenit und Faujasit.

45

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Alkylierung derart durchgeführt, dass man den Aromaten (das Aromatengemisch), das in Schritt d) erhaltenen Alkoholgemisch oder das in Schritt e) erhaltene Olefingemisch, gegebenenfalls nach Zumischen weiterer Olefine, wie zuvor beschrieben, in einer geeigneten Reaktionszone durch Inkontaktbringen mit dem Katalysator reagieren lässt, nach der Reaktion das Reaktionsgemisch aufarbeitet und so die Wertprodukte gewinnt.

- 10 Geeignete Reaktionszonen stellen z. B. Rohrreaktoren oder Rührkessel dar. Liegt der Katalysator in fester Form vor, so kann er beispielsweise als Aufschlammung (Slurry), als Festbett oder als Wirbelbett eingesetzt werden. Bevorzugt für den Einsatz von Festbett-Katalysatoren sind Rohrreaktoren mit Umlauf. Bevorzugt für
15 den Einsatz von Katalysator-Suspensionen sind Strahlschlaufenreaktoren und Schlaufenreaktoren mit Querstromfiltration.

Auch die Ausführung als katalytische Destillation ist möglich.

- 20 Die Reaktionspartner liegen entweder in flüssigem und/oder in gasförmigem Zustand vor.

- Die Reaktionstemperatur wird so gewählt, dass auf der einen Seite eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute erzielt wird und ein mög-
25 lichst vollständiger Umsatz des Olefins stattfindet und auf der anderen Seite möglichst wenig Nebenprodukte entstehen. Die Wahl der Temperaturführung hängt außerdem entscheidend vom gewählten Katalysator ab. Reaktionstemperaturen zwischen 50 °C und 500 °C (bevorzugt 80 bis 350 °C, besonders bevorzugt 80 bis 250 °C) sind
30 anwendbar.

- Der Druck in der Reaktionszone richtet sich nach der gewählten Fahrweise (Reaktortyp) und beträgt im Allgemeinen zwischen 0,1 und 100 bar, bevorzugt 10 bis 50 bar. Die Katalysatorbelastung
35 (WHSV) liegt beispielsweise zwischen 0,1 und 100 [kg Feed/kg Katalysator/h], bevorzugt 0,1 bis 10.

- Die Reaktionspartner können mit inerten Stoffen verdünnt werden. Inerte Stoffe sind bevorzugt Paraffine, die aus dem in Schritt a)
40 eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisch stammen.

Das Verhältnis von Aromat:Olefin liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1:1 bis 100:1, besonders bevorzugt 2:1 bis 30:1, insbesondere 3:1 bis 20:1.

Geeignet sind aromatische Kohlenwasserstoffe der Formel $Ar-R_x$, wobei Ar einen monocyclischen oder bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff-Rest darstellt, R aus H, C_{1-5} -, bevorzugt C_{1-3} -Alkyl, OH, OR etc., bevorzugt H oder C_{1-3} -Alkyl ausgewählt ist und x für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht. Bevorzugt sind Benzol und Toluol.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemische alkylaromatischer Verbindungen.

- 10 Diese eignen sich in vorteilhafter Weise als Zwischenprodukte zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten und weiteren oberflächenaktiven Verbindungen. Die erfindungsgemäßen alkylaromatischen Verbindungen weisen einen charakteristischen Anteil von primären, sekundären, tertiären und quartären Kohlenstoffatomen im Alkylrest
- 15 auf. Dieser spiegelt sich wider in der Anzahl von Kohlenstoffatomen im Alkylrest mit einem H/C-Index von 0 bis 3. Der H/C-Index definiert dabei die Anzahl der Protonen pro Kohlenstoffatom im Alkylrest. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Gemische alkylaromatischer Verbindungen nur einen geringen Anteil an C-Atomen im Alkylrest mit einem H/C-Index von 0 auf. Vorzugsweise ist
- 20 der Anteil an C-Atomen im Alkylrest mit einem H/C-Index von 0 im Mittel aller Verbindungen < 15 %, besonders bevorzugt < 10 %. Der Anteil der C-Atome im Alkylrest mit einem H/C-Index von 0, die gleichzeitig an den Aromaten gebunden sind, beträgt vorzugsweise
- 25 mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 90 % und insbesondere mindestens 95 % aller C-Atome im Alkylrest mit einem H/C-Index von 0.

- Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Gemische alkylaromatischer Verbindungen im Mittel 1 bis 3, besonders bevorzugt 1 bis 2,5, insbesondere 1 bis 2 C-Atome in der Seitenkette mit einem H/C-Index von 1 auf. Der Anteil an Verbindungen mit 3 und mehr C-Atomen dieses Typs liegt bevorzugt bei höchstens 30 %, besonders bevorzugt bei höchstens 20 % und insbesondere bei höchstens 10 %.

- 35 Eine Steuerung des Anteils der Kohlenstoffatome, die einen bestimmten H/C-Index aufweisen, kann durch geeignete Wahl des eingesetzten Katalysators erfolgen. Bevorzugt eingesetzte Katalysatoren, mit denen vorteilhafte H/C-Verteilungen erzielt werden,
- 40 sind Mordenit, Beta-Zeolith, L-Zeolith und Faujasit. Ganz besonders bevorzugt sind Mordenit und Faujasit.

Sulfonierung und Neutralisierung

- 45 Die Sulfonierung und Neutralisierung erfolgt nach üblichen Verfahren, wie sie beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, 1992, S. 528-529

und der dort zitierten Literatur beschrieben sind. Dazu zählt die Umsetzung mit Oleum, SO_3 und Chlorsulfonsäure.

Die Neutralisation kann beispielsweise mit Alkali- und Erdalkali-
5 hydroxiden, wie NaOH , KOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$; Alkali- und Erdalkalicarbonaten, Alkali- und Erdalkalihydrogencarbonaten sowie mit Ammoniak, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Alkylarylsulfonate werden vorzugsweise als
10 Tenside, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Die Erfindung betrifft auch ein Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend neben Alkylarylsulfonaten wenigstens einen flüssigen oder festen Träger sowie gegebenenfalls übliche Inhaltsstoffe.

15 Beispiele für geeignete Zusatzstoffe umfassen:

- Builder und Cobuilder, beispielsweise Polyphosphate, Zeolithe, Polycarboxylate, Phosphonate, Citrate, Komplexbildner,
- 20 - ionische Tenside, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, α -Olefin-sulfonate und andere Alkoholsulfate/-ethersulfate, auch die erfindungsgemäßen C_{13} - C_{15} -Alkoholsulfate/-ethersulfate, Sulfosuccinate,
- 25 - andere nichtionische Tenside, beispielsweise Alkylaminalkoxy-late und Alkylpolyglucoside, amphotere Tenside, z. B. Alkylamin-oxide, Betaine, auch die erfindungsgemäßen C_{13} - C_{15} -Alkylpo-lyglucoside,
- 30 - optische Aufheller,
- Farbübertragungsinhibitoren, z. B. Polyvinylpyrrolidon,
- Stellmittel, z. B. Natriumsulfat, Magnesiumsulfat,
- 35 - Soil Release Agenzien, z. B. Polyether/-ester, Carboxymethyl-cellulose,
- Inkrustierungsinhibitoren, z. B. Polyacrylate, Copolymere aus
40 Acrylsäure und Maleinsäure,
- Bleichsysteme, bestehend aus Bleichmitteln, z. B. Perborat oder Percarbonat, plus Bleichaktivatoren, z. B. Tetraacetylen-thylendiamin, plus Bleichstabilisatoren,
- 45 - Parfüm,

31

- Schaumdämpfer, z. B. Silikonöle, Alkoholpropoxilate (vor allem in Flüssigwaschmitteln),
- Enzyme, z. B. Amylasen, Lipasen, Proteasen oder Carboxylasen,
- 5 - Alkalispender, z. B. Pentanatriummetasilicat oder Natriumcarbonat.

Weitere, einem Fachmann bekannte Bestandteile können ebenfalls
10 enthalten sein.

Flüssige Waschmittel können zusätzlich Lösungsmittel enthalten, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propylenglykol oder Butylenglykol.

15

Gelförmige Waschmittel enthalten zusätzlich Verdicker, wie z. B. Polysaccharide und schwachvernetzte Polycarboxylate (z. B. die Carbopol®-Marken der BF Goodrich).

- 20 Bei tablettenförmigen Waschmitteln werden weitere Zusatzstoffe benötigt. Dies sind beispielsweise Tablettierhilfsmittel, z. B. Polyethylenglykole mit Molmassen > 1000 g/mol oder Polymerdispersionen. Benötigt werden auch Tablettensprengmittel, z. B. Cellulosederivate, vernetztes Polyvinylpyrrolidon, vernetzte Polyacrylate oder Kombinationen aus Säuren, z. B. Zitronensäure, mit Natriumcarbonat.

- In Reinigern für harte Oberflächen, z. B. sauren Reinigern, alkalischen Reinigern, Neutralreinigern, Maschinengeschirrrreinigung,
30 Metallentfettung, Glasreiniger, Fußbodenreiniger, um nur einige zu nennen, werden die erfindungsgemäßen nichtionischen C₁₃-C₁₅-Alkoholalkoxilate kombiniert mit den nachfolgend aufgeführten, in Mengen von 0,01 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, vorhandenen Zusatzstoffen.

35

- ionischen Tensiden, wie z. B. den erfindungsgemäßen C₁₃-C₁₅-Alkoholsulfat/-ethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten, α-Olefinsulfonaten, anderen Alkoholsulfaten/-ethersulfaten, Sulfosuccinaten

40

- anderen nichtionischen Tensiden, z. B. Alkylaminalkoxilaten und Alkylpolyglucosiden, auch den erfindungsgemäßen C₁₃-C₁₅-Alkylpolyglucosiden

- 45 - amphoteren Tensiden, z. B. Alkylaminoxiden, Betainen

- Buildern, z. B. Polyphosphaten, Polycarboxylaten, Phosphonaten, Komplexbildnern
- 5 - Dispergiermitteln, z. B. Naphthalinsulfonsäurekondensate, Polycarboxylate
- pH-regulierende Verbindungen, z. B. Alkalien wie NaOH, KOH oder Pentanatriummetasilikat oder Säuren, etwa Salzsäure, Phosphorsäure, Amidoschwefelsäure, Citronensäure
- 10 - Enzyme, z. B. Lipasen, Amylasen, Proteasen, Carboxylasen
- Parfüm
- 15 - Farbstoffe
- Biozide, z. B. Isothiazolinone, 2-Bromo-2-nitro-1,3-propan-diol
- 20 - Bleichsysteme, bestehend aus Bleichmitteln, z. B. Perborat, Percarbonat, plus Bleichaktivatoren, z. B. Tetraacetylenhydriamin, plus Bleichstabilisatoren
- Solubilisatoren, z. B. Cumolsulfonate, Toluolsulfonate, kurz-
25 kettige Fettsäuren, Phosphorsäurealkyl/-arylester
- Lösemittel, z. B. kurzkettige Alkyloligoglykole, Alkohole, wie Ethanol oder Propanol, aromatische Lösemittel, wie Toluol oder Xylol, N-Alkylpyrrolidone, Alkylencarbonate
- 30 - Verdicker, wie z. B. Polysaccharide und schwachvernetzte Polycarboxylate (z. B. die Carbopol®-Marken der BF Goodrich).

35 Diese Reiniger für harte Oberflächen sind gewöhnlich, aber nicht ausschließlich, wässrig und liegen in der Form von Mikroemulsionen, Emulsionen oder Lösungen vor.

Sollten sie in fester Form vorliegen, können zusätzlich Stellmittel wie oben beschrieben eingesetzt werden.

40 Bei tablettenförmigen Reinigern werden weitere Zusatzstoffe benötigt. Dies sind beispielsweise Tablettierhilfsmittel, z. B. Polyethylenglykole mit Molmassen > 1000 g/mol oder Polymerdispersionen. Benötigt werden auch Tablettensprengmittel, z. B. Cellulose-
45 derivate, vernetztes Polyvinylpyrrolidon, vernetzte Polyacrylate

oder Kombinationen aus Säuren, z. B. Zitronensäure, mit Natriumcarbonat.

Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden
5 Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

10

1-Butyloctanol wird mit Benzol im molaren Verhältnis 1:10 alkyliert. Dazu wird die Reaktionsmischung in einen Autoklaven (300 ml) eingebracht, der mit einem Rührer versehen ist. Zu der Reaktionsmischung werden 27 Gew.-% bezogen auf die Masse des Alkohols an Katalysator Zeolith Mordenith (MOR) gefüllt. Der Autoklav wird verschlossen und zweimal mit Stickstoff (N_2) gespült. Der Autoklav wird dann auf 180 °C aufgeheizt. Man lässt die Reaktionsmischung 20 h reagieren, kühlt dann ab, filtriert etwaige Katalysatorpartikel aus der Reaktionsmischung und analysiert die
20 Reaktionsmischung mittels Gaschromatographie.

Das erhaltene C_{18} -Alkylarylgemisch wurde destillativ gereinigt und mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie Kopplung und $^1H/^{13}C$ -NMR analysiert.

25

Beispiel 2

Ein in einem Umluftofen befindlicher Rohrreaktor wurde mit 32 g Katalysatorsplitt (60 % H-Mordenit mit $SiO_2:Al_2O_3 = 24,5$ - verformt mit 40 % Pural SB, Fa. Condea) der Korngröße 0,7 bis 1,0 mm gefüllt und 6 h bei 500 °C aktiviert. Dann wurde abgekühlt, mit einem Feed aus Benzol:Butyloctanol (10:1 molar) geflutet, mit 0,30 g/g_{Kat}h belastet und ein zehnfach höherer Umlaufstrom eingestellt. Schließlich wurde der Reaktor auf 200 °C (einphasig flüssig, 30 bar hydraulischer Druck) erhitzt und zeitaufgelöst der Gehalt an Edukten und Produkten im Auslaufstrom mittels GC detektiert. Das erhaltene C_{18} -Alkylarylgemisch wurde destillativ gereinigt und mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie Kopplung und $^1H/^{13}C$ -NMR analysiert.

40

Beispiel 3

In einem elektrisch beheizten Gasphasenreaktor wurden 200 ml Katalysator $\gamma-Al_2O_3$ (4 mm Stränge) mit 30 ml Quarzringen als Verdampferstrecke überschichtet. Bei 250 °C wurde bei einer Katalysatorbelastung von 0,10 kg/L_{Kat}h 1-Butyloctanol zusammen mit 100 NL/h Stickstoff von oben nach unten über den Katalysator ge-

leitet. Der Reaktionsaustrag wurde in einer Vorlage unter Kühlung mit Trockeneis/Aceton kondensiert. Die Reaktion wurde 80 h lang durchgeführt. Die gesammelten Reaktionsausträge wiesen über den gesamten Zeitraum eine gleichbleibende Zusammensetzung auf. Die
5 Selektivität zu den verschiedenen 5-Methylundecen-Isomeren betrug durchgehend > 90 % bei einer Massenausbeute von > 90 %. Die gebildeten Olefine ließen sich allesamt zum 5-Methylundecan hydrieren.

10 Beispiel 4

Ein in einem Umluftofen befindlicher Rohrreaktor wurde mit 32 g Katalysatorsplitt (60 % H-Mordenit mit $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,5$ - verformt mit 40 % Pural SB, Fa. Condea) der Korngröße 0,7 bis 1,0 mm
15 gefüllt und 6 h bei 500 °C aktiviert. Dann wurde abgekühlt, mit einem Feed aus Benzol:5-Methylundecen aus Versuch 3 (4:1 molar) geflutet, mit 0,35 g/g_{Kat} belastet und ein zehnfach höherer Umlaufstrom eingestellt. Schließlich wurde der Reaktor auf 160 °C (einphasig flüssig, 30 bar hydraulischer Druck) erhitzt und zeit-
20 aufgelöst der Gehalt an Edukten und Produkten im Auslaufstrom mittels GC detektiert. Das erhaltene C₁₈-Alkylarylgemisch wurde destillativ gereinigt und mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie Kopplung und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR analysiert.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten, bei dem
5 man
- a) ein olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch bereitstellt,
das im Wesentlichen Monoolefine mit 4 bis 6 Kohlen-
stoffatomen enthält,
10
 - b) das Monoolefingemisch durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid
und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskata-
lysatoren unter Erhalt eines Aldehydgemischs hydroformy-
liert,
15
 - c) das Aldehydgemisch einer Aldolkondensation unter Erhalt
eines Gemischs kondensierter α,β -ungesättigter Aldehyde
unterzieht,
20
 - d) das in Schritt c) erhaltene Gemisch mit Wasserstoff in
Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter Erhalt eines
Gemischs gesättigter Alkohole mit 10 bis 14 Kohlen-
stoffatomen hydriert,
25
 - e) gegebenenfalls das in Schritt d) erhaltene Alkoholgemisch
zu einem Olefingemisch dehydratisiert, das im Wesentli-
chen Olefine mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen enthält,
30
 - f) das in Schritt d) erhaltene Alkoholgemisch oder das in
Schritt e) erhaltene Olefingemisch mit einem aromatischen
Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskataly-
sators unter Erhalt eines Gemischs alkylaromatischer Ver-
bindungen umgesetzt, und
35
 - g) das in Schritt f) erhaltene Gemisch alkylaromatischer
Verbindungen sulfoniert und neutralisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das in Schritt a) bereitge-
stellte Kohlenwasserstoffgemisch einen Gehalt an linearen Mo-
40 noolefinen von mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-
olefingehalt, aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Gehalt an linearen Pentenen und/oder Hexenen mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtolefingehalt, beträgt.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man zur Bereitstellung des olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischs in Schritt a) ein 1-Buten und 2-Buten enthaltendes C₄-Kohlenwasserstoffgemisch einer Metathese an einem Metathesekatalysator unterwirft und das erhaltene Reaktionsgemisch
10 auftrennt, wobei ein 2-Penten enthaltender Strom für den Einsatz in Schritt b) und gegebenenfalls wenigstens ein weiterer monoolefinhaltiger Strom erhalten wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in
15 Schritt a) ein C₅-Olefin-haltiges und ein C₆-Olefin-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch erhalten wird, wobei das C₆-Olefin-haltige Kohlenwasserstoffgemisch in einem Verfahren eingesetzt wird, umfassend:
- 20 B) Dimerisierung des C₆-Olefin-haltigen Kohlenwasserstoffgemischs und gegebenenfalls wenigstens eines Teils des C₅-Olefin-haltigen Kohlenwasserstoffgemischs an einem Dimerisierungskatalysator zu einem C₁₀-C₁₂-Olefine enthaltenden Gemisch,
- 25 C) Umsetzung des in Schritt B) erhaltenen C₁₀-C₁₂-Olefingemischs mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt eines Gemischs alkylaromatischer Verbindungen, und
- 30 D) Sulfonierung und Neutralisierung des in Schritt C) erhaltenen Gemischs.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem
35 man in Schritt b) einen Hydroformylierungskatalysator einsetzt, der zur Hydroformylierung linearer Monoolefine unter Erhalt eines hohen Anteils an n-Aldehyden befähigt ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in
40 Schritt c) ein Produktgemisch erhalten wird, das neben kondensierten α,β -ungesättigten Aldehyden nicht umgesetzte Aldehyde des in Schritt b) erhaltenen Aldehydgemischs enthält, wobei wenigstens ein Teil der nicht umgesetzten Aldehyde in Schritt d) vor der Hydrierung eine Aldolkondensation eingeht.
- 45

37

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend zusätzlich die Zugabe wenigstens eines weiteren Olefins oder Olefingemischs zu dem in Schritt e) erhaltenen Olefingemisch.

5

9. Gemisch gesättigter Alkohole mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, erhältlich durch ein Verfahren, umfassend die Schritte a) bis d), wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert.

- 10 10. Gemisch nach Anspruch 9, erhältlich durch ein Verfahren wie in Anspruch 7 definiert, wobei in Schritt a) ein olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch bereitgestellt wird, das im Wesentlichen Monoolefine mit 6 Kohlenstoffatomen enthält.

- 15 11. Olefingemisch, das im Wesentlichen Olefine mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen enthält, erhältlich durch ein Verfahren, umfassend die Schritte a) bis e) sowie gegebenenfalls die Zugabe wenigstens eines weiteren Olefins oder Olefingemischs, wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.

20

12. Gemisch alkylaromatischer Verbindungen, erhältlich durch ein Verfahren, umfassend die Schritte a) bis f), wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.

- 25 13. Alkylarylsulfonate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

14. Verwendung von Alkylarylsulfonaten gemäß Anspruch 13 als Tenside.

30

15. Verwendung nach Anspruch 14 in Wasch- und Reinigungsmitteln.

16. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend wenigstens ein Alkylarylsulfonat gemäß Anspruch 13 und wenigstens einen flüssigen oder festen Träger.

35

40

45

FIG.1

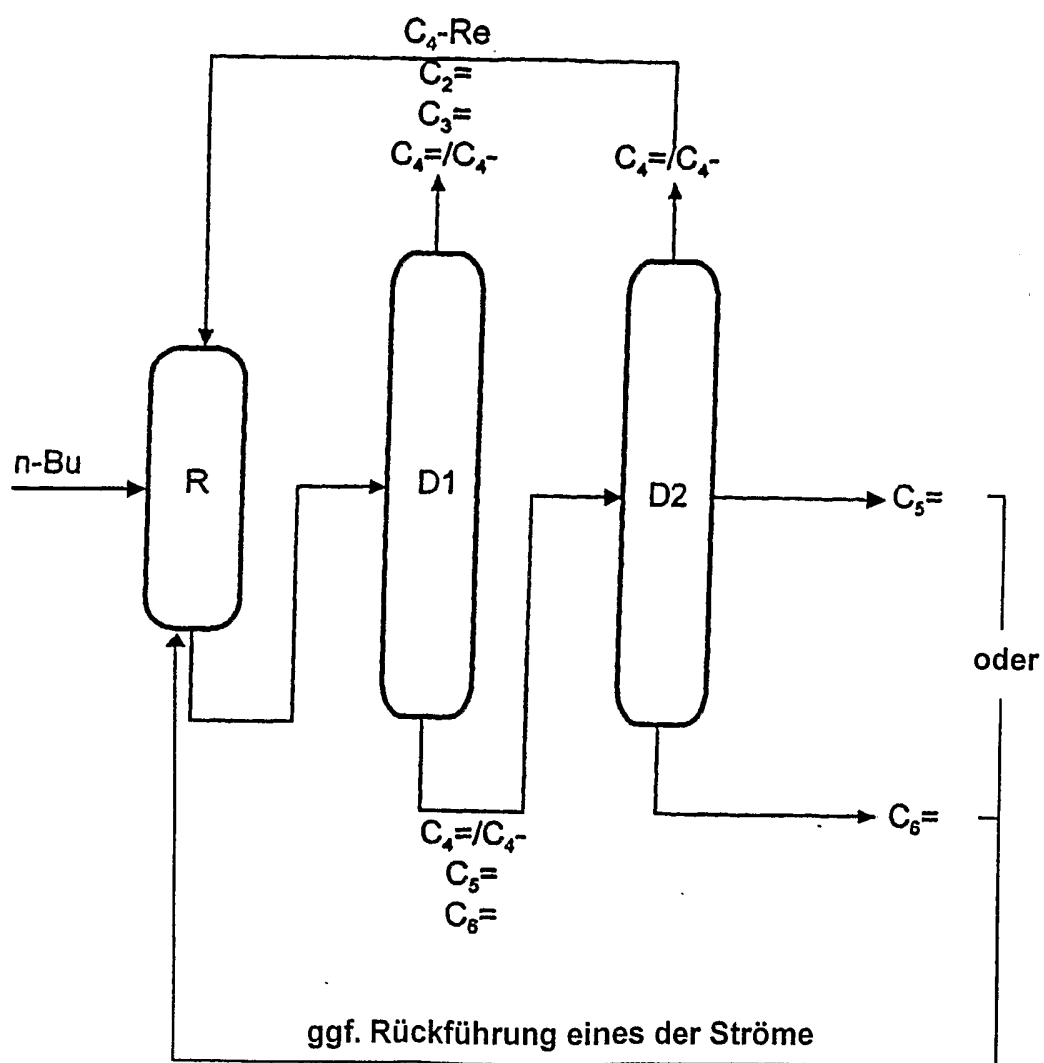


FIG.2

