



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 28 633 T2 2005.12.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 027 312 B1**

(51) Int Cl.7: **C07C 7/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 28 633.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/16362**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 939 249.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/007656**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **18.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.01.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.12.2005**

(30) Unionspriorität:

**55437 08.08.1997 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

**The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio, US**

(72) Erfinder:

**CONNOR, Stedman, Daniel, Cincinnati, US; SCHEIBEL, John, Jeffrey, Loveland, US; CRIPE, Anthony, Thomas, Loveland, US; KOTT, Lee, Kevin, Cincinnati, US; BURCKETT-ST. LAURENT, Charles, James, Cincinnati, US; VINSON, Kyle, Phillip, Fairfield, US**

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OBERFLÄCHAKTIVEN VERBINDUNGEN MITTELS ADSORPTIVEN TRENNUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet von Verfahren zur Herstellung von Tensiden, welche in Reinigungsprodukten nützlich sind. Bevorzugte Verfahren umfassen insbesondere Kombinationen von adsorptiven Trennschritten zur Abtrennung bestimmter Kohlenwasserstoffe mithilfe spezieller Mittel. Diese Mittel schließen vorzugsweise Kombinationen von zwei oder mehreren speziellen Adsorptionsbetten und zwei oder mehreren besonderen Typen von Rotationsventilen ein, ebenso wie spezifizierte Typen von porösen Adsorptionsmitteln mit größeren Porenweiten als den üblicherweise zur Herstellung von konventionellen linearen Alkylbenzolen verwendeten. Bevorzugte Verfahren setzen insbesondere spezielle Alkylierungsschritte mit spezifizierten Innen-Isomerenselektivitäten ein. Bevorzugte Verfahren hierin setzen unübliche Abfolgen von adsorptiven Trennschritten ein, um bestimmte verzweigte Kohlenwasserstofffraktionen zu gewährleisten, welche dann in zusätzlichen Verfahrensschritten als Alkylierungsmittel für Arene oder für anderen nützliche Tensidherstellungsverfahren verwendet werden. Überraschenderweise können solche Fraktionen sogar aus Austrittsströmen der derzeitigen Herstellung von linearem Alkylbenzol abgeleitet werden.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Historisch wurden hoch verzweigte Alkylbenzolsulfonat-Tenside wie jene, welche auf Tetrapropylen beruhen (bekannt als "ABS" oder "TPBS") in Reinigungsmitteln verwendet. Diese haben sich jedoch als biologisch sehr schlecht abbaubar erwiesen. Es folgte eine lange Zeitspanne, der Verbesserung der Herstellungsverfahren für Alkylbenzolsulfonate, indem sie so linear wie praktisch möglich gemacht wurden ("LAS"). Der überwältigende Teil eines umfangreichen Wissens über die Herstellung linearer Alkylbenzolsulfonate ist auf diese Aufgabe gerichtet. Die in den U.S. heutzutage in Gebrauch befindlichen kommerziellen Alkylbenzolsulfonatverfahren im Produktionsmaßstab sind auf lineare Alkylbenzolsulfonate ausgerichtet. Lineare Alkylbenzolsulfonate sind jedoch nicht ohne Einschränkungen; Sie wären zum Beispiel erwünschter, wenn sie bezüglich ihre Reinigungseigenschaften in hartem Wasser verbessert wären.

**[0003]** In der Erdölindustrie sind kürzlich verschiedene Verfahren entwickelt worden, wie zum Beispiel zur Herstellung von niedrigviskosem Schmieröl oder hochoctanigem Benzin, von denen die Erfinder nunmehr gefunden haben, dass sie nützliche neue Einsichten bieten, wie man Kohlenwasserstoffe in einem begrenzten und kontrollierten Umfang delinearisieren kann. Eine solche bewusste Delinearisierung ist jedoch kein Merkmal irgendeines gegenwärtigen kommerziellen Verfahrens auf dem davon verschiedenen Gebiet der Herstellung von Alkylbenzolsulfonat-Tensiden für Fertigprodukte. Dies ist im Hinblick auf das überwältigende Volumen der Lehre auf dem Gebiet der LAS-Tenside zur Herstellung linearer Verbindungen und weg von der Delinearisierung, nicht überraschend.

**[0004]** Die Mehrheit der kommerziellen Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen beruht auf der HF- oder Aluminiumchlorid-katalysierten Alkylierung von Benzol. Vor ganz kurzem wurde gefunden, dass zur Alkylierung von Benzol mit Olefinen bestimmte Zeolith-Katalysatoren verwendet werden können. Ein solcher Verfahrensschritt ist mit anderweitig herkömmlichen Verfahren zur Herstellung linearer Alkylbenzolsulfonate beschrieben worden. Zum Beispiel verwendet das DETAL<sup>®</sup>-Verfahren von UOP einen Zeolith-Alkylierungskatalysator. Es wird angenommen, dass das DETAL<sup>®</sup>-Verfahren und alle anderen derzeitigen kommerziellen Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolsulfonaten die Anforderungen an die Innen-Isomerenselektivität des bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens und des hierin nachstehend definierten Alkylierungskatalysator nicht erfüllen können. Darüber hinaus wird angenommen, dass dem Katalysator oder den Katalysatoren des DETAL<sup>®</sup>-Verfahrens die mäßige Acidität und Zwischenporengröße der beim bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Alkylierungskatalysatoren fehlt. Andere neuerliche Quellen beschreiben die Verwendung von Mordenit als Alkylierungskatalysator, aber keine solche Offenbarung stellt die Verbindung zu den spezifischen, bei der vorliegenden Erfindung erforderlichen, Verfahrensschritten her. Im Hinblick auf die gewünschte Linearität von Alkylbenzolsulfonatprodukten bei konventionellen bekannten Verfahren schließen sie darüber hinaus im Allgemeinen Schritte ein, welche auf die Absicht der Herstellung von im Wesentlichen linearen Kohlenwasserstoffen gerichtet sind, und nicht auf vor der Alkylierung delinearisierte. Mögliche Ausnahmen finden sich in US-A 5,026,933 und US-A 4,990,718. Diese und andere bekannte Verfahren weisen vom Standpunkt der Reinigungsmittelindustrie im Hinblick auf Kosten, Katalysatorbeschränkungen in der Stufe der Propylenoligomerisation oder Olefindimerisierung, das Vorliegen großer Volumina von Destillatfraktionen, welche verworfen oder für die Abnehmer außerhalb des Reinigungsmittelgebiets gefunden werden müssen, sowie der begrenzte Bereich an Produktzusammensetzungen, einschließlich der erhältliche Mischung von Kettenlängen, zahlreiche Nachteile auf. Solche Entwicklungen bei der Erdölindustrie sind, kurz gesagt, vom Standpunkt des

erfahrenen Formulierers von Reinigungsprodukten nicht optimal.

**[0005]** Es ist auf dem Fachgebiet auch bekannt, lineare Alkylbenzole unter Verwendung besonderer adsorptiver Trennverfahren herzustellen. Vergleiche US-A 2,985,589. Solche Verfahren sind bisher beschrieben worden, liefern jedoch keine verzweigten Alkylbenzolsulfonate.

**[0006]** Es ist auf dem Fachgebiet auch bekannt, langkettige Methylparaffine zur Verwendung als industrielle Lösungsmittel bei Verfahren herzustellen, welche Harnstoffklathratisierung und Trennung an "Molekularsieben" einschließen. Vergleiche Chemical Abstracts, 83:100693 und JP 49046124 B4. Dieses Verfahren beinhaltet erklärtermaßen eine doppelte Harnstoffanlagerung, zum Beispiel das Behandeln einer Erdölfraktion einmal mit Harnstoff um die n-Alkane als Komplex zu entfernen und anschließend ein zweites Mal mit einem Harnstoffüberschuss um Addukte von gemischten n-Alkanen und langkettigen Monomethylparaffinen zu erhalten. Wenn dieses Verfahren auch einen begrenzten Nutzen haben kann und in das Gesamtverfahren der Erfindung in ihrer breitesten Definition eingeschlossen sein kann, so sind seine Beschränkungen dennoch beträchtlich. Es ist nicht bekannt, dass dieses Verfahren, obwohl es seit 1974 bekannt ist, in irgendein Gesamtverfahren zur Herstellung von Tensiden inkorporiert worden wäre, wie den hierin beschriebenen modifizierten Alkylbenzolsulfonaten.

#### Fachlicher Hintergrund

**[0007]** US-A 2,985,589; Chemical Abstracts, 83:100693; JP-A 49046124 B4, 07.12.74; EP-A 0 559 510 A, 8.9.93; EP-A 0 559 510 B1, 24.1.96; US-A 5,026,933; US-A 4,990,718; US-A 4,301,316; US-A 4,301,317; US-A 4,855,527; US-A 4,870,038; US-A 2,477,382; EP-A 0 466 558, 15.1.92; EP-A 0 469 940, 5.2.92; FR-A 2,697,246; SU-A 793,972, 7.1.81; US-A 2,564,072; US-A 3,196,174; US-A 3,238,249; US-A 3,355,484; US-A 3,442,964; US-A 3,492,364; US-A 4,959,491; WO 88/07030, 25.9.90; US-A 4,962,256; US-A 5,196,624; US-A 5,196,625; EP-A 0 364 012 B; 15.2.90; ZS-A 3,312,745; US-A 3,341,614; US-A 3,442,965; US-A 3,674,885; US-A 4,447,664; US-A 4,533,651; US-A 4,587,374; US-A 4,996,386; US-A 5,210,060; US-A 5,510,306; WO 95/17961; WO 95/18084; US-A 5,510,306; US-A 5,087,788; 4,301,316; 4,301,317; 4,855,527; 4,870,038; 5,026,933; 5,625,105 und 4,973,788 sind als Hintergrundinformation nützlich. Die zitierten Unterlagen EP 0 559 510 A und B betreffen insbesondere die Herstellung hoch-octaniger Benzine durch Rückführen von Strömen zu einem Isomerisierungsreaktor. Die gepfropften porösen Materialien von EP-A 0 559 510 und die gepfropften Zeolithe, z. B. mit Zinnalkylen, sind bei der vorliegenden Erfindung brauchbar. US-A 5,107,052 betrifft gleichermaßen die Verbesserung der Octanzahlen von Benzin und beschreibt die Trennung von C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Methylparaffinen unter Verwendung verschiedener Molekularsiebe wie AIPO<sub>4</sub>-5, SSZ-24, MgAPO-5 und/oder MAPSO-5 mit einem Wassergehalt von 2%. Diese Siebe können Dimethylparaffine erklärtermaßen selektiv adsorbieren aber keine Monomethyl- und Normalparaffine adsorbieren.

**[0008]** Die Herstellung von Alkylbenzolsulfonat-Tensiden ist kürzlich referiert worden. Vergleiche Band 56 in "Surfactant Science Series", Marcel Dekker, New York, 1996, einschließlich insbesondere Kapitel 2 mit dem Titel "Alkylarylsulfonate: History, Manufacture, Analysis and Environmental Properties". Seiten 39-108, welches 279 Literaturstellen einschließt. Diese Arbeit bietet Zugang zu einem großen Teil der Literatur, welche verschiedene Verfahren und Verfahrensstufen wie zu Dehydrierung, Alkylierung, Alkylbenzoldestillation und dergleichen. Vergleiche auch "Detergent Alkylate" in Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Hrsg. Mc.Ketta und Cunningham, Marcel Dekker, N. Y., 1982, insbesondere die Seiten 266-284. Adsorptionsverfahren wie das Sorbex-Verfahren von UOP und andere verwandte Verfahren sind auch in Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology. 4. Ausg., Band 1, siehe "Adsorption and Liquid Separation" beschrieben, einschließlich die Seiten 583-598 und die hierin zitierten Literaturhinweise. Vergleiche auch die Veröffentlichungen der UOP Corp., einschließlich den von der UOP Corp., Des Plaines, Illinois, erhältlichen "Processing Guide". Kommerzielle Paraffinisolierungs- und -trennverfahren, welche Molekularsiebe verwenden schließen MOLEX<sup>®</sup> (UOP Inc.), ein Flüssigphasenverfahren ein, und ISOVIS<sup>®</sup> (Union Carbide Corp.) sowie ENSORB<sup>®</sup> (Exxon Corp.) und TSF<sup>®</sup> oder das Texaco Selective Finishing Verfahren, welche Dampfphasenverfahren sind. Alle diese Verfahren sollen 5 Angstrom Molekularsiebe als poröse Medien verwenden. Sofern hierin nicht angegeben, sind die Betriebstemperaturen und andere Betriebsbedingungen und Anlagen für jeden Verfahrensschritt konventionell, das heißt wie bereits gut bekannt und im Zusammenhang mit der Herstellung von linearen Alkylbenzolsulfonat-Tensiden definiert.

**[0009]** Weitere einschlägige Veröffentlichungen schließen EP-A 0 559 510 ein, welches ein Verfahren zur Trennung aliphatischer Paraffine einschließt. Dieses Verfahren verwendet wenigstens ein Absorptionsmittelbett, welches mindestens einen gepfropften mikroporösen Feststoff umfasst, welcher zumindest eine teilweise Abtrennung mindestens der verzweigten Paraffine zulässt. US-A 3,444,261 legt ein Verfahren zur Herstellung

von Olefinen offen, welche für die Umwandlung in Reinigungsmittelalkylate über das Cracken schwerer Erdölfraktionen, die fraktionierte Destillation der so gecrackten Fraktion und die Abtrennung einer an geradkettigen Olefinen reichen Fraktion geeignet ist. US-A 3,333,014 legt ein Verfahren zur Herstellung biologisch weicher alkylaromatischer Verbindungen als Reinigungsmittel offen, welches die Schritte des Kontaktierens eines Mineralöldestillats mit einem Kohlenstoffgehalt innerhalb des Bereichs von 9 bis 18 Kohlenstoffatomen und des Siedens innerhalb des Bereichs von etwa 148,9-315,6°C (300-600°F) mit einem Zeolith als Molekularsieb umfasst, um Normalparaffine selektiv zu absorbieren. Schließlich legt EP-A 0 469 940 ein Verfahren zur Herstellung von 2-Phenylalkanen und 3-Phenylalkanen durch Alkylierung von Benzol mit linearen Olefinen, welche 9 bis 16 Kohlenstoffatome beinhalten, in Gegenwart eines Katalysators offen. Die gemäß der Erfindung erhaltenen 2- und 3-Phenylalkane stellen nach der Sulfonierung Verbindungen für die Formulierung biologisch abbaubarer Detergentien dar.

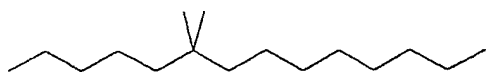
#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**[0010]** [Fig. 1–Fig. 7](#) sind schematische Zeichnungen einiger erfindungsgemäßer Verfahren. [Fig. 8](#) zeigt detaillierter eine Anordnung von zwei adsorptiven Trenneinheiten, wovon jede einzelne von einem Typ ist, wie er sich in den ersten beiden Adsorptionsschritten von [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) findet. Man beachte, dass die Verbindungsleitungen von [Fig. 8](#) den in [Fig. 1](#) gezeigten entsprechen, aber sich von den in [Fig. 2](#) dargestellten unterscheiden.

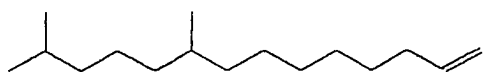
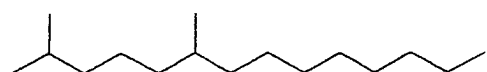
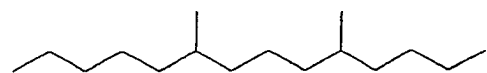
**[0011]** Durchgezogene Linien werden für Verfahrenshauptschritte und Verfahrenshauptströme verwendet. Gestrichelte Linien bezeichnen Schritte und Ströme, welche für die Verfahren in ihrer breitesten Definition nicht wesentlich sein müssen, welche aber in verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens vorkommen können. Abgerundete Rechtecke bezeichnen Verfahrensschritte, -stufen oder -einheiten. Nummerierte Linien bezeichnen Vorratsbehälter, Verfahrenszwischenströme und Zwischenprodukte. "SOR" bedeutet einen adsorptiven Trennschritt. "4/5" bedeutet, dass die adsorptive Trennung klein-porigen Zeolith, insbesondere Ca-Zeolith 5A verwendet, welcher bei der linearen Alkylbenzolherstellung vollkommen üblich ist. "5/7" bedeutet, dass die adsorptive Trennung ein poröses Material wie SAPO-11 oder irgendein gleichwertiges poröses Material mit Fähigkeit

- Monomethyl-verzweigte Paraffine und/oder
- Monomethyl-verzweigte Monoolefine und/oder
- nicht-geminale Paraffine und/oder
- nicht-geminale Dimethylolefine

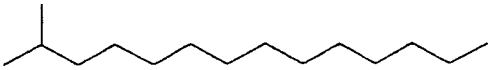
zu adsorbieren verwendet, während es geminale Dimethylkohlenwasserstoffe, cyclische (fünf-, sechs- oder höher-gliedrige Ringe) Kohlenwasserstoffe oder höher verzweigte Kohlenwasserstoffe, gleichgültig, ob aromatische oder aliphatische, abweist. Der Ausdruck "geminale Dimethyl" bedeutet, wie hierin verwendet, dass zwei Methylene an ein inneres Kohlenstoffatom eines Kohlenwasserstoffs gebunden sind, wie in:



**[0012]** Die großporigen Materialien hierin sollten keine solchen Kohlenwasserstoffe adsorbieren. Im Gegensatz dazu sollten die folgenden Kohlenwasserstoffe adsorbiert werden. Sie veranschaulichen, was mit dem Ausdruck "nicht-geminale Dimethyl"-Kohlenwasserstoffe gemeint ist:



**[0013]** Man merke, dass irgendwelche Methyleinheiten an den Enden der Hauptkette bei der Definierung des Ausdrucks "nicht-geminales Dimethyl", wie er hierin verwendet wird, nicht mitgezählt wird. Weiterhin sollte in Übereinstimmung mit dieser Übereinkunft der folgende Kohlenwasserstoff durch ein großporiges poröses Material adsorbiert werden. Dies ist ein "Monomethyl" Kohlenwasserstoff:



**[0014]** Großporige poröse Materialien, welche zur Verwendung hierin geeignet sind, sind weitergehend und allgemeiner in der Spezifikation hierin nachstehend beschrieben. "DEH" bezeichnet einen mindestens partiellen Dehydrierungsschritt eines Stroms (partielle Dehydrierung ist typisch bei der konventionellen Herstellung von linearem Alkylbenzol, obwohl eine vollständige Dehydrierung hierin ebenfalls verwendet werden kann), und "ALK" bezeichnet einen Alkylierungsschritt. Jeder durch ein abgerundetes Rechteck gekennzeichnete Schritt, Stufe oder Einheit kann in der Praxis nur den Hauptschritt umfassen oder kann noch typischer darin einen zusätzlichen Schritt oder Schritte einschließen, welche bei der weitesten Auslegung der Erfindung wahlweise erfolgen können oder welche nur bei einer bevorzugten Ausführungsform von Bedeutung sein können. Solche nicht dargestellten zusätzlichen Schritte schließen zum Beispiel Destillationsschritte der auf dem Fachgebiet üblicherweise praktizierten Art ein.

**[0015]** Mit den vorerwähnten Übereinkünften im Sinn, kann man sehen, dass [Fig. 1](#) ein Verfahren mit einer Abfolge von zwei hintereinander geschalteten adsorptiven Trennungen, welche gemeinsam den adsorptiven Trennschritt (a) der Erfindung darstellen, veranschaulicht. Wie hierin nachfolgend definiert; gefolgt von einem Dehydrierungsschritt (hierin im folgenden Schritt (b)); gegebenenfalls gefolgt von einem Alkylierungsschritt (hierin im folgenden Schritt (c)). Wenn Schritt (c) bei der Erfindung in ihrer breitesten Auslegung auch fakultativ ist, liegt er doch bei allen bevorzugten Ausführungsformen vor, welche die Herstellung modifizierter Alkylbenzolsulfonat-Tenside in Übereinstimmung mit der Erfindung betreffen, auf den bei der Herstellung modifizierter Alkylbenzolsulfonat-Tenside (d) Sulfonierung, (e) Neutralisation und (f) Mischen folgen, um ein gebrauchsfertiges Reinigungsprodukt zu formulieren. Die Schritte (d) bis (f) verwenden konventionelle Mittel und sind in den [Fig. 1–Fig. 8](#) nicht ausdrücklich dargestellt.

**[0016]** Im Verfahren von [Fig. 1](#) wird eine Kohlenwasserstoffeinspeisung I zu einem ersten adsorptiven Trennschritt geleitet, zum Beispiel einem Schritt in Übereinstimmung mit US-A 2,985,589, welcher ein Bett aus 4-5 Angstrom Zeolith verwendet. Ein linearer Kohlenwasserstoffstrom wird als Auscheidestrom **6** verworfen. Zum Vergleich würde bei der herkömmlichen Alkylbenzolherstellung der Strom **6**, welcher einen hohen Anteil an linearen Kohlenwasserstoffen umfasst, zur DEH geleitet, während der SOR 5/7-Schritt und damit verbundene Ströme nicht vorliegen würden. Beim vorliegenden Verfahren gemäß [Fig. 1](#) wird ein an verzweigten Kohlenwasserstoffen angereicherter Strom **2** erhalten, welcher zu einer zweiten adsorptiven Trennung strömt. Die zweite adsorptive Trennung verwendet einen besonderen Typ von porösem Medium und erzeugt sowohl einen an Verzweigung reichen Strom **3** (Produktstufe (a), wie hierin nachstehend definiert), welcher zu einem Dehydrierungsreaktor (DEH) strömt, als auch einen Ausscheidestrom **7**. Der besondere Typ von porösem Medium ist vorzugsweise ein "großporiger" Zeolith; Solche Zeolithe sind hierin durch eine Porengröße gekennzeichnet, welche größer ist als derjenige der Zeolithe, welche zur Herstellung linearer Alkylbenzole verwendet werden und weisen stark bevorzugt eine Porengröße von 5 Angstrom bis 7 Angstrom auf, obwohl größer-porige Materialien verwendet werden können und ihre Porengrößen durch Verwendung von zum Beispiel Zinnalkylen "kleiner eingestellt" werden können. Der Strom **4** repräsentiert dehydrierte, an Verzweigung angereicherte Kohlenwasserstoffes Der Strom **8** repräsentiert zurückgeführte verzweigte Paraffine. Dargestellt ist auch ein erfindungsgemäßer Alkylierungsschritt, frt in eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung eingeschlossen ist. Der Austrittsstrom aus dem Alkylierungsschritt ist ein modifiziertes Alkylbenzol, wie hierin an anderer Stelle definiert.

**[0017]** [Fig. 2](#) ist eine schematische Zeichnung, welche Schritte bei einer anderen Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wiedergibt. Wenn auch im Allgemeinen dem Verfahren von [Fig. 1](#) ähnlich, weist das Verfahren von [Fig. 2](#) wichtige Unterschiede auf, insbesondere insofern, als die Porengröße in den Adsorptionsbetten der adsorptiven Trennschritte umgekehrt ist.

**[0018]** [Fig. 4](#) ist eine schematische Zeichnung, welche eine Ausführungsform der Erfindung wiedergibt, welche von dem Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial **23** ausgeht, wie von einem Austrittsstrom aus einem herkömmlichen linearen Alkylbenzolherstellungsverfahren. Eine adsorptive Trennstufe, welche insbesondere poröse Medien verwendet, wird dazu verwendet, einen Ausscheidestrom **27** und einen mit Verzweigung angereicherten Strom **24** zu erzeugen. Letzterer wird in dem mit DEH gekennzeichneten Schritt dehydriert. Der besondere Typ von porösem Mittel ist vorzugsweise ein Zeolith mit einer Porengröße, größer als diejenige der Zeolithe, welche zur Herstellung linearer Alkylbenzole verwendet wird und weist, stark bevorzugt, eine Porengröße von 5 Angstrom bis 7 Angstrom auf. Der dehydrierte Kohlenwasserstoffstrom **25** strömt zu einer Alkylierungsstufe ALK, aus der ein modifiziertes Alkylbenzolprodukt **26** austritt. Ein zusätzlicher Rücklaufstrom ist mit **28** bezeichnet.

[0019] [Fig. 3](#) ist eine schematische Zeichnung, welche eine Ausführungsform der Erfindung wiedergibt, welche ähnlich derjenigen von [Fig. 4](#) ist, jedoch ein davon beträchtlich verschiedenes Einsatzmaterial und Zwischenprozessstromzusammensetzungen verwendet. [Fig. 3](#) kann zum Beispiel als Einspeisung 17 eine C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>-Paraffinfraktion mit einem anfallbedingten linearen/verzweigten-Paraffinverhältnis verwenden, aus dem cyclische, aromatische, geminale Dimethyl-, Ethyl- oder höher als Ethyl-verzweigte Kohlenwasserstoffe als Teil des vorliegenden Verfahrens entfernt werden.

[0020] Vergleicht man [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) könnte es im Hinblick auf die offensichtlich identische Konfiguration von Schritten scheinen, dass die darin dargestellten Verfahren identisch sind. Dies ist im Hinblick auf die stark unterschiedlichen Ergebnisse, welche als Folge des Wechsels der Kohlenwasserstoffeinspeisung erhalten werden, nicht der Fall. [Fig. 4](#) verwendet als Kohlenwasserstoffeinspeisung 23 einen Austrittsstrom aus einer Anlage zur Herstellung von linearem Alkylbenzol und erzeugt ein modifiziertes Alkylbenzol 26, welches hauptsächlich verzweigt ist. Das Verfahren von [Fig. 4](#) könnte als ein "Anbau" zu einer Standardanlage zur Herstellung von linearem Alkylbenzol ausgeführt werden. Im Gegensatz dazu verwendet [Fig. 3](#) als Kohlenwasserstoffeinspeisung eine Mischung aus linearen und verzweigten Paraffinen von der Art, wie sie von Haus aus, sagen wir einmal, in einem von einem Benzin abgeleiteten Düsenkraftstoff/Diesel-Schnitt vorliegen, welcher nicht in einer Anlage zur Herstellung von linearem Alkylbenzol verarbeitet worden ist. Das Verfahren von [Fig. 3](#) erzeugt ein modifiziertes Alkylbenzol, welches eine Mischung aus (unkonventionellen, mit der Erfindung übereinstimmenden) Methyl-verzweigten und (konventionellen) linearen Alkylbenzolen enthält. Das Verfahren von [Fig. 3](#) kann als "eigenständige" Anlage ausgeführt werden, welche keine Bindung an eine herkömmliche Anlage zur Herstellung von linearem Alkylbenzol erfordert. Diese Beobachtungen sollen das vorliegende Verfahren besser veranschaulichen und sollen nicht als Beschränkung angesehen werden.

[0021] [Fig. 5](#), [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) sind schematische Zeichnungen, welche zusätzliche Ausführungsformen der Erfindung wiedergeben, um sie an unterschiedliche Kohlenwasserstoffeinspeisungen anzupassen. Diese Abbildungen veranschaulichen spezieller Verfahren, welche an gemischte Paraffin/Olefin-Einspeisungen angepasst sind.

[0022] [Fig. 8](#) zeigt detaillierter die spezielle Anordnung von adsorptiven Trennungen, die sich in anderen Darstellungen des Verfahrens, z. B. in [Fig. 1](#) und [Fig. 6](#), wiederfinden. Jeder Block stellt eine adsorptive Trenneinheit dar. Innerhalb eines jeden Blocks wird eine vertikale Reihe von adsorptiven Trennbetten (AC links in jedem Block) durch ein Rotationsventil (RTV) reguliert. Die adsorptive Trennung wird von Destillationen in den Säulen RC und EC begleitet. Die mit "Einspeisung", "Extrakt" und "Raffinat" gekennzeichneten Ströme der äußersten linken adsorptiven Trennung entspricht den mit "1", "6" und "2" gekennzeichneten Strömen in [Fig. 1](#). Der Raffinatstrom der ersten adsorptiven Trennung (und nicht der Extrakt, wie dies der Fall bei der konventionellen Herstellung von linearem Alkylbenzol wäre) werden zur Einspeisung für die zweite adsorptive Trennung verwendet. Das Raffinat der zweiten adsorptiven Trennung in [Fig. 8](#) entspricht dem Strom 7 in [Fig. 1](#). Der Extrakt der zweiten adsorptiven Trennung in [Fig. 8](#) entspricht dem Strom 3 in [Fig. 1](#); Dies ist derjenige Strom, welcher bei der vorliegenden Erfindung dehydriert und/oder alkyliert wird.

[0023] [Fig. 8](#) dient, wie angegeben, der detaillierteren Veranschaulichung der einzelnen adsorptiven Trennungen hierin. Obwohl die Verbindungen, nicht wie in den [Fig. 2](#), [Fig. 3](#), [Fig. 4](#), [Fig. 5](#) und [Fig. 7](#) dargestellt sind, kann jede einzelne adsorptive Trennung der [Fig. 2](#), [Fig. 3](#), [Fig. 4](#), [Fig. 5](#) und [Fig. 7](#) unter Verwendung einer Verbindung der in jedem Block von [Fig. 8](#) wiedergegebenen detaillierten Einheiten, detaillierter dargestellt werden.

[0024] In den [Fig. 1–Fig. 7](#) wurde ferner von der Konvention Gebrauch gemacht, Kohlenwasserstofffraktionen, welche durch poröse Medien adsorbiert sind, sich als oberhalb der mit "SOR" bezeichneten adsorbierten Trennungen erstreckend abzubilden, nicht adsorbierte Fraktionen sich aber als oberhalb der mit "SOR" bezeichneten adsorbierten Trennungen erstreckend darzustellen. Die sich "oberhalb" erstreckende Fraktion wird auf dem Fachgebiet manchmal als ein "Adsorbat" oder "Extrakt" bezeichnet, während die sich unterhalb erstreckende Fraktion manchmal als "Raffinat" oder "Austrittsstrom" bezeichnet wird. Die hierin verwendeten Konventionen "oberhalb" und "unterhalb" sollen das Lesen der Verfahrensabbildungen vereinfachen, sollten jedoch nicht als Beschränkung der Praktizierung des vorliegenden Verfahrens auf eine besondere geometrische Anordnung angesehen werden.

#### Zusammenfassung der Erfindung

[0025] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Alkylbenzolsulfonat-Tensids aus einer Kohlenwasserstoffeinspeisung. "Modifiziert" und andere Ausdrücke mit spezieller Verwendung wer-

den in der detaillierten Beschreibung hierin nachstehend definiert. "Modifiziert" bezeichnet eine sehr spezielle Art von Verzweigung. Das Verfahren umfasst (a) einen besonders definierten adsorptiven Trennschritt und (c) einen Alkylierungsschritt zu (a). Von beträchtlichem Nutzen für den Reinigungsmittelhersteller ist, dass die Kohlenwasserstoffeinspeisung ein adsorptives Trennraffinat oder ein Austrittsstrom sein kann, der sich von einem Verfahren zur Herstellung von linearem Alkylbenzol ableitet, obwohl andere Einspeisungen, wie Düsenkraftstoff/Diesel oder Olefine verwendet werden können.

**[0026]** Ist die Einspeisung paraffinisch, schließen Ausführungsformen des Verfahrens typischerweise und vorzugsweise weiterhin einen Dehydrierungsschritt (b) ein, welcher in die Abfolge zwischen der adsorptiven Trennung und der Alkylierung eingeschoben wird und einen Alkylierungsschritt (c). Ist die Einspeisung ein Olefin, ist die Dehydrierung ganz offensichtlich nicht von Bedeutung. Im Allgemeinen folgt auf die Alkylierungsstufe vorzugsweise die Sulfonierung (d); Neutralisation (e); und Formulierung (f) in gebrauchsfertige Reinigungsprodukte durch Mischen, Agglomerieren, Kompaktieren, Sprühtrocknen. Jede Stufe kann mehr als einen Schritt umfassen und Optionen wie Destillation einschließen, vorausgesetzt sie schließt wenigstens einen spezifizierten Mindestumfang ein.

**[0027]** Stufe (a), die adsorptive Trennung, umfasst eine mindestens teilweise Trennung der aus olefinischen Einspeisungen, paraffinischen Einspeisung und gemischt olefinischen/paraffinischen Einspeisungen gewählten Kohlenwasserstoffeinspeisung in mindestens einen mit Verzweigung angereicherten Strom, umfassend einen erhöhten Anteil (z. B. mindestens 50% oder höher in relativen Zahlen und in absoluten Zahlen, das heißt ausgedrückt in Gewichtsprozent, mindestens 10 Gew.-%) verzweigte acyclische Kohlenwasserstoffe, relativ zur Kohlenwasserstoffeinspeisung und typischerweise einen oder mehrere zusätzliche Ströme, wie zum Beispiel mindestens einen linear-angereicherten Strom, umfassend einen erhöhten Anteil (z. B. mindestens 50% oder höher in relativen Zahlen und in absoluten Zahlen, das heißt ausgedrückt in Gewichtsprozent mindestens 10 Gew.-%) lineare acyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe, relativ zur Kohlenwasserstoffeinspeisung. Andere beim Verfahren vorliegende Ströme können in Bezug auf ihre Zusammensetzung schwanken. Solche Ströme schließen Ausscheideströme ein, in denen unerwünschte cyclische und/oder aromatische Komponenten aus den Einspeisungen in Anteilen vorliegen, welche im Allgemeinen jene der Einspeisung überschreiten; Es können auch Rücklaufströme vorliegen.

**[0028]** Genauer gesagt, weist der adsorptive Trennungsteil (a) des Verfahrens einen oder mehrere Schritte auf, wovon der erste in der Bereitstellung der Kohlenwasserstoffeinspeisung besteht, gefolgt von mindestens einem Schritt, gewählt aus der adsorptiven Trennung unter Verwendung eines porösen Mediums (bevorzugt), Klathratisierung unter Verwendung einer Klathratisierungsverbindung, gewählt aus Harnstoff, Thioharnstoff und alternativen Klathratisierungsamiden; und Kombinationen hiervon. Diese Stufe verwendet auf dem Fachgebiet bekannte simulierte Bewegtbetten als adsorptive Trennmittel (vergleiche insbesondere US-A 2,985,589), umfassend sowohl mindestens ein Bett, welches die porösen Medien oder die Klathratisierungsverbindung hält (vergleiche zum Beispiel US-A 2,985,589, [Fig. 1](#) und die begleitende Beschreibung) und eine Vorrichtung, typischerweise ein Rotationsventil in hoch spezialisierter Ausführung, für die Simulierbewegung der porösen Medien oder der Klathratisierungsverbindung im Gegenstrom zu einem Kohlenwasserstoffstrom im Bett (vergleiche insbesondere US-A 2,985,589, [Fig. 2](#)).

**[0029]** Besonders ungewöhnlich und neu ist im Zusammenhang mit dem vorliegenden Verfahren, dass die adsorptive Trennung mit dem simulierten Bewegtbett hierin mindestens dazu verwendet wird, einen im Wesentlichen mit Verzweigung angereicherten Strom zu extrahieren, das heißt das genaue Gegenteil der bei der Herstellung linearer Alkylbenzolsulfonat-Tenside verwendeten Praxis. Dieser Hauptunterschied ist auch mit unterschiedlichen Bettfüllungen verbunden, verglichen mit der herkömmlichen Praxis, welche darin besteht, dass mindestens ein Bett poröse Medien enthält, welche sich von den bei der normalerweise zur Herstellung linearer Alkylbenzolsulfonate verwendeten 4-5 Angstrom Zeolithen durch eine größere Porenweite und die umgekehrte Anordnung der Verfahrensausrüstung, nämlich des Betts und der Vorrichtung, unterscheidet, so dass sie die damit verbundenen Verfahrensschritte auf unterschiedliche Weise verbinden. Genauer gesagt, sind diese Mittel so angeordnet, dass der verzweigte Strom durch die Anlage geleitet wird, während irgendwelche linear-angereicherten Ströme, welche jedoch für andere Zwecke brauchbar sein können, entweder aus dem vorliegenden Verfahren ausgeschieden werden, oder als an mit Verzweigung angereicherten Strömen gehörend, vorliegen. Darüber hinaus umfasst die Stufe (a) des vorliegenden Verfahrens geeigneter Weise die Verwendung von mindestens einem porösen Medium, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus porösen Medien mit einer minimalen Porengröße, welche zumindest größer ist, als die zur selektiven Adsorption von linearen acyclischen Kohlenwasserstoffen erforderliche Porengröße, wobei die Porengröße 20 Angstrom nicht überschreitet, weiter vorzugsweise 10 Angstrom nicht überschreitet.

**[0030]** Umfasst die Kohlenwasserstoffeinspeisung mehr als 10% Paraffine und wechselweise höhere Anteile, z. B. 11% bis 90% und mehr Paraffie, schließt das vorliegende Verfahren einen zusätzlichen Schritt (b) in Form einer zumindest teilweisen Dehydrierung des an Verzweigungen angereicherten Stroms ein. Die Dehydrierung kann unter Verwendung bekannter Katalysatoren und Bedingungen erfolgen.

**[0031]** Ungeachtet der Art der Einspeisung umfasst das vorliegende Verfahren vorzugsweise die Umsetzung (c) eines nach einem der vorangehenden Schritte hergestellten (Adsorptive Trennung, wahlweise mit Dehydrierung, vorausgesetzt, dass der an Verzweigungen angereicherte Strom am Ende Olefine enthält, typischerweise mindesten 5%, noch typischer mindestens 15% Olefine, im Allgemeinen 5% bis 90% oder mehr) an Verzweigungen angereicherten Stroms mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff, gewählt aus Benzol, Toluol und Mischungen hiervon in Anwesenheit eines Alkylierungskatalysators. Der bevorzugte Alkylierungsschritt besitzt eine niedrige Innen-Isomerenselektivität von 0 bis 40, vorzugsweise nicht mehr als 20, und ist an anderer Stelle ausführlicher beschrieben und definiert. Es wird angenommen, dass Alkylierungen mit einer derart niedrigen Alkylierungselektivität im Zusammenhang mit der Herstellung modifizierter Alkylbenzole von Rechts wegen neu ist.

**[0032]** Bevorzugte Verfahren hierin entsprechen vorzugsweise weiterhin mindestens einer und weiter vorzugsweise beiden der folgenden Anforderungen: Als erste Anforderung umfassen die Mittel der Stufe (a) eine, zwei oder mehr Vorrichtungen und mindestens zwei Betten, wovon mindestens eines der Betten poröse Medien umfasst, welche sich verglichen mit den Inhalten der anderen Betten, durch ein erhöhtes Rückhaltevermögen für Methyl-verzweigte acyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe unterscheidet. Zeolithe mit einer Porengröße von über 5 bis 7 Angstrom sind zum Beispiel besonders bevorzugt. Als die zweite Anforderung besitzt der Schritt (c) eine Innen-Isomerenselektivität von 0 bis 40, vorzugsweise darunter, wie hierin nachstehend weiter definiert.

**[0033]** Bevorzugte Verfahren hierin arbeiten in einer zur herkömmlichen Praxis zur Herstellung von Alkylbenzolsulfonat-Tensiden, welche lineare Materialien zur weiteren Verarbeitung verwendet und die meisten verzweigten Materialien ausscheidet, gegensätzlichen und widersprüchlichen Weise. Um dieses Umkehr zu erzielen, hat es sich weiterhin als erforderlich erwiesen, von unkonventionellen Verknüpfungen von adsorptiven Trennverfahren Gebrauch zu machen, wie weitergehend beschrieben und in den Abbildungen zu dieser Spezifikation dargestellt.

**[0034]** Bei einem bevorzugten Verfahren hierin umfasst das adsorptive Trennmittel in Form eines simulierten Bewegtbetts in Stufe (a) auch nicht eine, sondern zwei solcher Vorrichtungen. Die Anzahl der Vorrichtungen in Verbindung mit ihrer gegenseitigen Anordnung ist von besonderer Wichtigkeit für die Erzielung der Herstellung bevorzugter Zusammensetzungen der Erfindung und erhöht spezielle Typen von Verzweigungen in den Kohlenwasserstoffströmen.

**[0035]** Bei bestimmten bevorzugten Verfahren mit zwei Betten, umfasst weiterhin jedes eine unterschiedliche Zahl poröser Medien, wobei jedes Bett von einer Vorrichtung reguliert wird und jede Vorrichtung im Minimum acht Öffnungen (wie in US-A 2,985,589 definiert) aufweist, um eine simulierte Bewegung der porösen Medien in den Betten herbeizuführen. Jedes der Betten ist weiterhin in vertikal angeordnete Reihen von mindestens acht Unter-Betten unterteilt (Vergleiche [Fig. 1](#) in US-A 2,985,589). Die Stufe (a) verwendet in den Betten vorzugsweise auch ausschließlich poröse Medien anstatt Klathratisierungsverbindungen.

**[0036]** Die Verfahren hierin können einen oder mehrere auf den Alkylierungsschritt folgende Schritte beinhalten. Solche Schritte können den zusätzlichen Schritt der Sulfonierung (d) des Produkts von Schritt (c) einschließen. Auf die Sulfonierung kann der zusätzliche Schritt der Neutralisation (e) des Produkts von Schritt (d) folgen. Auf solche Schritte kann das Mischen (f) der Produkte von Schritt (d) oder (e) mit einem oder mehreren Reinigungsmittelzusatzmaterialien unter Bildung eines Reinigungsmittelfertigprodukts folgen.

**[0037]** Die vorliegende Erfindung beinhaltet auch alternative Ausführungsformen unter Verwendung paraffinischer Kohlenwasserstoffeinspeisungen, bei denen auf zwei adsorptive Trennungen, welche insbesondere in ziemlich der gleichen Weise wie hierin in Stufe (a) für die Herstellung modifizierter Alkylbenzole beschrieben, angeordnet sind, zusätzlich andere Schritte als der Benzolalkylierungsschritt (c) folgen und die zu brauchbaren Reinigungsmitteltensiden führen. Solche Schritte, welche den Alkylierungsschritt (c) ersetzen, können wenigstens einen Schritt einschließen, gewählt aus: Dehydrierung, Chlorierung, Sulfoxidation, Oxidation eines C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkohols und Oxidation einer C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonsäure oder eines Salzes davon, wahlweise gefolgt von einem Schritt aus: Glucosamidierung, Umwandlung in ein von keinem Saccharid abgeleiteten Amid tensid (zum Beispiel Monoethanolamid tensid irgendeines derartigen Amids ohne Glucoseinheit), und Sulfonierung als Es-

ter. Andere alternative Ausführungsformen verwenden eine Kohlenwasserstoffeinspeisung, welche 20% oder mehr Methyl-verzweigte Olefine verwendet: Dieses Verfahren beinhaltet wiederum die spezielle ausgelegte adsorptive Trennstufe (a). Folgeschritte können die Alkylierung mit Benzol oder Toluol einschließen, gefolgt von der Sulfonierung; der Alkylierung mit Phenol, gefolgt von mindestens einer Alkoxylierung, Sulfatierung, Sulfonierung oder Kombinationen hiervon; der Hydroformylierung zu Alkohol, wahlweise gefolgt von mindestens einer Alkoxylierung, Glycosilierung, Sulfatierung, Phosphatierung oder Kombinationen hiervon; der Sulfonierung; Epoxydierung; Hydrobromierung, gefolgt von Aminierung und Oxidation zu Aminoxid; und der Phosphonierung.

**[0038]** Alle Prozentangaben, Verhältnisse und Anteile hierin beziehen sich auf Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Alle Temperaturen sind Grad Celsius (°C), sofern nichts anderes angegeben ist.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0039]** Bei einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Alkylbenzolsulfonat-Tensids aus einem Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial. Die gleichwertigen Ausdrücke "Einspeisung" und/oder "Einsatzmaterial" werden hierin dazu verwendet, beliebige Kohlenwasserstoffe zu kennzeichnen, welche beim vorliegenden Verfahren als Einsatzmaterial brauchbar sind. Im Gegensatz dazu wird der Ausdruck "Strom" typischerweise dazu verwendet, Kohlenwasserstoffe zu kennzeichnen, welche mindestens einem Verfahrensschritt unterworfen worden sind. Die Kohlenwasserstoffeinspeisung hierin enthält im Allgemeinen nützliche Anteile von acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, ob olefinisch oder paraffinisch, oder kann Mischungen solcher Olefine und Paraffine einschließen. Das Einsatzrohmaterial schließt ferner typischerweise wechselnde Mengen an cyclischen und/oder aromatischen Verunreinigungen ein, wie sie sich zum Beispiel in Kohlenwasserstoffschnitten von Düsenkraftstoff/Diesel finden. Olefine und Paraffine finden sich im Einsatzmaterial sowohl in verzweigter als auch in linearer Form. Darüber hinaus können die verzweigten Formen im Einsatzmaterial für die Zwecke der vorliegenden Erfindung generell entweder unerwünscht oder erwünscht sein. Die vorliegenden Zwecke zur Bereitstellung von Reinigungsprodukten unterscheiden sich zum Beispiel beträchtlich von der Benzinherstellung, bei der ein hoher Anteil an Polymethyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen zur Erhöhung der Octanzahl erwünscht ist. Die vorliegende Erfindung sieht Verfahren zur Abtrennung besonders erwünschter Formen aus den Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien für Zwecke der Reinigungsprodukte vor und für ihre Inkorporierung in Tenside (insbesondere bestimmte Alkylbenzolsulfonate) sowie in Reinigungsprodukte und verwendbare Tensidzwischenprodukte für solche Produkte.

**[0040]** Der Ausdruck "modifiziert" bedeutet, wie er im Zusammenhang mit irgendeinem Produkt des vorliegenden Verfahrens angewendet wird, dass das Produkt eine sehr spezielle Art von Verzweigung enthält und welche überraschender Weise von der linearen Struktur abweicht, welche derzeit für Tenside für Reinigungsprodukte üblicherweise als bevorzugt gelehrt und verwendet werden. Der Ausdruck "modifiziert" wird ferner dazu verwendet, die Produkte hierin von herkömmlichen hochverzweigten Reinigungstensidstrukturen zu unterscheiden, wie sie sich in Tetrapropylbenzolsulfonaten und allen anderen herkömmlichen verzweigten Strukturen finden, wie in "two-tailed" oder "Guerbet" oder von Aldol abgeleiteten verzweigten Strukturen.

**[0041]** Die Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien hierin können generell ziemlich weit schwanken, schließen jedoch typischerweise Methylverzweigungen wie Monomethyl-, Dimethyl- (einschließend geminale Dimethyl-), Trimethyl-, Polymethyl-, Ethyl- und höhere Alkylverzweigungen ein. Die Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien können quaternäre Kohlenstoffatome enthalten. Die für die vorliegenden Zwecke erwünschten Komponenten schließen Monomethyl-verzweigte, Dimethyl-verzweigte oder dann geminal Diethyl-verzweigte und, bei Kohlenstoffgehalten von mehr als etwa 14, bis zu einem gewissen Grad einen gewissen Anteil an Trimethyl-verzweigten ein. Die Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien schließen nützliche Anteile, z. B. 5% bis 40% oder mehr, acyclische Kohlenwasserstoffe mit im Allgemeinen 9 bis 20 Kohlenstoffatomen ein, abhängig vom gewünschten Typ Reinigungsproduktensid oder der Reinigungsproduktverwendung des hergestellten modifizierten Tensids. Werden hierin Alkylbenzole und Alkylbenzolsulfonate hergestellt, umfassen die acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Einsatzmaterials weiter vorzugsweise 10 bis 16, weiter vorzugsweise 11 bis 14 Kohlenstoffatome.

**[0042]** Die vorliegenden Verfahren umfassen eine besonders definierte adsorptive Trennstufe, wobei für die Zwecke der Herstellung modifizierter Alkylbenzole und Alkylbenzolsulfonate auch eine Alkylierungsstufe wesentlich ist. Ist das Einsatzmaterial paraffinisch, schließen die Ausführungsformen des Verfahrens typischerweise und vorzugsweise weiterhin eine Dehydrierungsstufe ein, welche in die Abfolge zwischen der adsorptiven Trennung und der Alkylierung eingeschoben ist. Im Allgemeinen können auf die Alkylierungsstufe zusätzliche Schritte folgen, wie die Sulfonierung, typischerweise gefolgt von der Neutralisation und der Formulierung

zu gebrauchsfertigen Reinigungsprodukten durch Mischen, Agglomerieren, Kompaktieren, Sprühtrocknen und dergleichen. Im Allgemeinen kann jede Stufe auch mehr als einen Schritt beinhalten, vorausgesetzt, dass sie im Minimum mindestens einen Schritt einschließt.

**[0043]** Stufe (a), die adsorptive Trennung, umfasst eine mindestens teilweise Trennung der aus olefinischen Einspeisungen, paraffinischen Einspeisung und gemischt olefinischen/paraffinischen Einspeisungen gewählten Kohlenwasserstoffeinspeisung in mindestens einen an Verzweigung angereicherten Strom, umfassend einen erhöhten Gehalt (z. B. mindestens 100% oder höher in relativen Zahlen ausgedrückt, typischerweise das Dreifache, Vierfache oder Mehrfache, und in absoluten Zahlen, das heißt ausgedrückt in Gewichtsprozent, mindestens 10 Gew.-%, typischerweise mindestens 20%, weiter vorzugsweise 30% bis 90% oder mehr) verzweigte acyclische Kohlenwasserstoffe (insbesondere des oben angegebenen gewünschten Typs, insbesondere Methyl-verzweigte Paraffine oder Methyl-verzweigte Monoolefine), relativ zur Kohlenwasserstoffeinspeisung und wahlweise einen oder mehrere aus: einen linear-angereicherten Strom, umfassend einen erhöhten Anteil (z. B. mindestens 100% oder höher in relativen Zahlen ausgedrückt, typischerweise das Dreifache, Vierfache oder Mehrfache, und in absoluten Zahlen, das heißt ausgedrückt in Gewichtsprozent, mindestens 10 Gew.-%, typischerweise mindestens 20%, weiter vorzugsweise 30% bis 90% oder mehr) lineare acyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe, relativ zur Kohlenwasserstoffeinspeisung und einen Ausscheidestrom, welcher unerwünschte cyclische und/ oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder andere Verunreinigungen wie geminale Dimethylkohlenwasserstoffe, Ethyl-verzweigte Kohlenwasserstoffe oder höher verzweigte Kohlenwasserstoffe umfasst.

**[0044]** Andere im vorliegenden Verfahren irgendwo auftretende Ströme können in ihrer Zusammensetzung schwanken. Solche Ströme schließen Ausscheideströme ein, in denen unerwünschte, aus den Einspeisungen stammende, cyclische und/oder aromatische Komponenten in Anteilen vorliegen, welche im Allgemeinen jene der Einspeisung überschreiten; Rücklaufströme mit Zusammensetzungen, welche von den Teilen abhängen, welche sie verbinden und dergleichen. Um Verunreinigungen, wie gewisse Diolefine zu ihren Monoolefinen unter Verwendung eines selektiven Katalysators zurückzuverwandeln, können bekannte Verfahren wie die von US-A 5,012,021 oder US-A 4,520,214 verwendet werden. Andere Verfahren, welche hierin wahlweise eingebaut werden können, um bei der Paraffindehydrierung gebildete aromatische Nebenprodukte selektiv zu entfernen, schließen jene von US-A 5,300,715 und US-A 5,276,231 ein, welche die Verwendung einer oder mehrerer Zonen zur Aromatenentfernung und/oder Extraktionsmittel für Aromaten beinhalten, welche zum Beispiel Sulfolan und/oder Ethylendiamin einschließen.

**[0045]** Genauer gesagt, weist die adsorptive Trennstufe oder der Teil des Verfahrens einen oder mehrere Schritte auf, umfassend mindestens einen Schritt, gewählt aus der Bereitstellung der Kohlenwasserstoffeinspeisung und mindestens einen Schritt, gewählt aus der adsorptiven Trennung unter Verwendung eines porösen Mediums, Klathratisierung unter Verwendung einer Klathratisierungsverbindung, gewählt aus Harnstoff, Thioharnstoff und alternativen Klathratisierungsamiden, und Kombinationen hiervon. Werden Kombinationen verwendet, ist sehr bevorzugt, dass mindestens ein Schritt eine adsorptive Trennung unter Verwendung von porösen Medien des hierin später ausführlicher beschriebenen, größer-porigen Typs ist. Die Stufe (a) verwendet auf dem Fachgebiet bekannte simulierte Bewegtbetten als adsorptive Trennmittel (vergleiche insbesondere US-A 2,985,589), umfassend sowohl mindestens ein Bett, welches die porösen Medien oder die Klathratisierungsverbindung hält (vergleiche zum Beispiel US-A 2,985,589, [Fig. 1](#) und die begleitende Beschreibung) und eine Vorrichtung zur Simulierung der Bewegung der porösen Medien oder der Klathratisierungsverbindung im Gegenstrom zu einem Kohlenwasserstoffstrom im Bett (vergleiche insbesondere US-A 2,985,589, [Fig. 2](#) und die begleitende Beschreibung oder Varianten bei der derzeitigen kommerziellen Anwendung zur Herstellung von linearen Alkylbenzolsulfonaten). Die betreffende Vorrichtung ist typischerweise ein Rotationsventil in hoch spezialisierter Ausführung. Ganz allgemein können hierin solche Typen von Ventilen verwendet werden, wie sie derzeit bei linearen Alkylbenzolen verwendet werden. Die Bedingungen bei der adsorptiven Trennung, z. B. Drücke, Temperaturen und Zeiten, können wie auf dem Fachgebiet üblich, verwendet werden. Vergleiche zum Beispiel US-A 2,985,589.

**[0046]** Besonders ungewöhnlich und neu ist im Zusammenhang mit dem vorliegenden Verfahren, dass die adsorptive Trennung mit dem simulierten Bewegtbett hierin mindestens dazu verwendet wird, einen im Wesentlichen mit Verzweigung angereicherten Strom zu extrahieren, was das genaue Gegenteil der bei der Herstellung linearer Alkylbenzolsulfonat-Tenside verwendeten Praxis ist. Dieser Hauptunterschied ist auch mit unterschiedlichen Bettfüllungen verbunden, verglichen mit der herkömmlichen Praxis, welche darin besteht, dass mindestens ein Bett poröse Medien enthält, welche sich von den bei der normalerweise zur Herstellung linearer Alkylbenzolsulfonate verwendeten 4-5 Angstrom Zeolithen durch eine größere Porenweite und die umgekehrte Anordnung der Verfahrensausrüstung, nämlich des Betts und der Vorrichtung, unterscheidet, so dass sie die

damit verbundenen Verfahrensschritte auf unterschiedliche Weise verbinden. Genauer gesagt, sind diese Mittel so angeordnet, dass der verzweigte Strom durch die Anlage geleitet wird, während irgendwelche linear-angereicherten Ströme, welche jedoch für andere Zwecke brauchbar sein können, entweder aus dem vorliegenden Verfahren ausgeschieden werden oder als zu an Verzweigung angereicherten Strömen gehörend vorliegen.

**[0047]** Umfasst die Kohlenwasserstoffeinsspeidung weniger als 5% Olefine, schließt das vorliegende Verfahren einen zusätzlichen Schritt (b) ein, in Form einer zumindest teilweisen Dehydrierung des Produkts aus Stufe (a). Die Dehydrierung kann unter Verwendung irgendeines bekannten Dehydrierungskatalysators, wie der De-H-Serie von UOP erfolgen, welche hierin weiter erläutert werden. Die Dehydrierungsbedingungen sind denen ähnlich, welche derzeit bei der Herstellung von linearem Alkylbenzolsulfonat verwendet werden.

**[0048]** Ungeachtete der Art des behandelten Einsatzmaterials umfasst das vorliegende Verfahren vorzugsweise das Umsetzen (c) des Produkts von Stufe (a), oder wenn der Schritt (b) in den vorangehenden Schritten ebenfalls auftritt, das Produkt von Stufe (a) gefolgt von (b), mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff, gewählt aus Benzol, Toluol und Mischungen hiervon in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators. Der hierin bevorzugte Alkylierungsschritt besitzt eine niedrige Innen-Isomerelektivität von 0 bis 40, vorzugsweise nicht mehr als 20, weiter vorzugsweise von nicht mehr als 10, wie hierin an anderer Stelle ausführlicher beschrieben und definiert. Es wird angenommen, dass derart niedrige Innen-Isomerelektivitäten von Rechts wegen neu sind.

**[0049]** Bei einer Ausführungsform hierin erfolgt der Alkylierungsschritt in Gegenwart von überschüssigem Paraffin, welches dann wiedergewonnen und in den Dehydrierungsreaktor zurückgeführt wird. Bei einer anderen Arbeitsweise erfolgt der Dehydrierungsschritt in Gegenwart eines 5- bis 10-fachen Überschusses von Arenen. Es sind beliebige Kombinationen solcher Arbeitsweisen möglich.

**[0050]** Man merke, dass wenn der mit Verzweigung angereicherte Endstrom, d. h. das Produkt aus Stufe (a) einen nennenswerten Olefingehalt aufweist, z. B. mehr als 5% Olefine insgesamt, dieser Strom direkt in die Alkylierungsstufe (c) eingeleitet werden kann, die wiedergewonnenen Paraffine anschließend zur mindestens teilweisen Umwandlung in Olefine in den Dehydrierungsreaktor zurückgeführt werden können. Vergleiche zum Beispiel die [Fig. 5](#), [Fig. 6](#), [Fig. 7](#).

**[0051]** Von großer Wichtig ist bei der vorliegenden Erfindung, dass bevorzugte Verfahren hierin weiterhin eine, mindestens eine, und weiter vorzugsweise beide der folgenden Anforderungen erfüllen: Als erste Anforderung umfassen die Mittel der Stufe (a) eine, zwei oder mehr Vorrichtungen (z. B. die vorerwähnten Rotationsventile oder irgendein gleichwertiges Mittel) und mindestens zwei Betten, wovon mindestens eines der Betten poröse Medien umfasst, welche sich, verglichen mit den Inhalten der anderen Betten, durch ein erhöhtes Rückhaltevermögen für Methyl-verzweigte acyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe unterscheiden. Zeolithe mit einer Porengröße, welche mindestens größer ist als die bei der konventionellen Herstellung von linearem Alkylbenzol verwendeten Größen, und bis hinauf auf 20 Angstrom, weiter vorzugsweise bis zu 10 Angstrom, noch weiter vorzugsweise bis zu 7 Angstrom, oder andere poröse Medien, wie bestimmten Siliciumaluminiumphosphate oder Materialien vom Mobil MCM-Typ sind hierin geeignet, vorausgesetzt, sie besitzen die angegebenen Porengrößen. Bei Verwendung von porösen Materialien mit Porengrößen von über 7 Angstrom ist es oft hoch erwünscht, die Porenöffnungen durch Aufpfropfen von Zinnalkylen "kleiner einzustellen". Vergleiche EP-A 0 559 510 A. Als zweite Anforderung besitzt der Schritt (c) eine Innen-Isomerelektivität von 0 bis 40, vorzugsweise niedriger, wie oben angegeben und hierin nachstehend im Detail weiter definiert.

**[0052]** Bei anderen bevorzugten Verfahren umfasst mindestens eines der Betten poröse Medien, wie sie für die Herstellung linearer Alkylbenzole üblich sind; Die Betten sind bei diesem Verfahren in einer Weise in das Verfahren integriert, welche im Einklang mit einer wenigstens teilweisen Erhöhung des Anteils an Methyl-verzweigten acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen beim Durchströmen des Schritts (c) des Verfahrens steht, und den Anteil an linearen acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen beim Durchströmen des Schritts (c) des Verfahrens wenigstens teilweise herabsetzt, wobei die linearen acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffe wenigstens teilweise als Austrittsstrom in Stufe (a) entfernt werden. Die bevorzugten Verfahren hierin arbeiten mit anderen Worten in einer gegensätzlichen und widersprüchlichen Weise zur herkömmlichen Praxis bei der Herstellung von Alkylbenzolsulfonat-Tensiden, welche verzweigte Materialien ausscheiden und lineare Materialien zur weiteren Verarbeitung aufnehmen. Um diese Umkehrung zu erzielen hat es sich weiterhin als notwendig erwiesen, von einer unkonventionellen gegenseitigen Verbindung der adsorptiven Trennvorgänge Gebrauch zu machen, wie bereits kurz beschrieben und in den Abbildungen weiter veranschaulicht ist.

**[0053]** Von großer Wichtigkeit bei den bevorzugten Verfahren hierin ist auch, dass die adsorptiven Trennmittel vom Typ Bewegtbett in Stufe (a) nicht eines, sondern zwei solcher Vorrichtungen umfassen, oder eine einzige Vorrichtung, welche die die Bewegung der porösen Medien in mindestens zwei unabhängigen Betten simulieren kann. Es ist, mit anderen Worten, für alle bevorzugten Verfahren hierin die Verwendung einer einzigen Vorrichtung, wie zum Beispiel einer in US-A 2,985,589 gelehrtten Vorrichtung, nicht ausreichend. Die Zahl der Vorrichtungen ist in Verbindung mit ihrer Anordnung von besonderer Wichtigkeit, um die bevorzugten Zusammensetzungen der Erfindung zu erzeugen. Einer auf dem Fachgebiet unbekanntem Hypothese zufolge, könnte eine zunehmende Reinigung eines linearen Kohlenwasserstoffs mit zwei Vorrichtungen und zwei in Reihe geschalteten Betten erzielt werden. Ein hoch lineares Adsorbat aus der ersten Stufe könnte zum Einlass einer zweiten Stufe des adsorptiven Trennverfahrens weitergeleitet werden. Eine solche Konfiguration liegt wegen seiner unkorrekten Verbindung von Stufen, welche zu einer Erhöhung der Linearität und Reinheit eines Kohlenwasserstoffs führt, außerhalb der vorliegenden Erfindung. Die vorliegenden Verfahren beinhalten, worauf bereits hingewiesen worden ist, den Durchgang verzweigter Ströme durch die verschiedenen Schritte oder Stufen, wobei sie eine mit der Aufgabe übereinstimmende Verbindung der Vorrichtungen erfordern. Dies erhöht die spezifischen Verzweigungstypen in den Kohlenwasserstoffströmen hierin.

**[0054]** Von großer Wichtigkeit ist bei den bevorzugten Verfahren hierin weiterhin, dass es zwei Betten gibt, wovon jedes eine unterschiedliche Art poröser Medien umfasst, wobei jedes Bett von einer Vorrichtung reguliert wird, und jede der Vorrichtungen mindestens acht Öffnungen zur Erzielung einer simulierten Bewegung der porösen Medien in den Betten aufweist. Jedes Bett ist weiterhin vorzugsweise in eine vertikal angeordnete Reihe von mindestens acht Unter-Betten unterteilt. Die Stufe (a) verwendet in den Betten zudem vorzugsweise ausschließlich poröse Medien. Die Erfindung kann folglich von konventionellen Betten und Vorrichtungen vom allgemeinen, in US-A 2,985,589 beschriebenen Typ, Gebrauch machen; Ihre Anzahl und Verbindung beim vorliegenden Verfahren ist jedoch in Anlagen zur Herstellung von Alkylbenzolsulfonat neu und ohne Beispiel.

**[0055]** Um besser zu erläutern, was in bestimmten Ausführungsformen der bevorzugten Verfahren hierin auch schon beschrieben worden ist, liegt ein an Linearem angereicherter Strom in Stufe (a) vor, wobei Stufe (a) umfasst: (a-i) die adsorptive Trennung der Kohlenwasserstoffeinspeisung in den linear-angereicherten Strom und einen an Verzweigung angereicherten Zwischenproduktstroms und die Ausscheidung des linear-angereicherten Stroms für die Hauptaufgabe des Verfahrens mithilfe eines der simulierten Bewegtbetten; gefolgt von (a-ii) der adsorptiven Trennung des an Verzweigung angereicherten Zwischenproduktstroms in dem an Verzweigung angereicherten Strom, umfassend einen erhöhten Anteil an verzweigten (hauptsächlich Methyl-verzweigten) acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, relativ zu dem linear-angereicherten Strom, und einen Ausscheidungsstrom, umfassend mindestens einen erhöhten Anteil an cyclischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, relativ zu dem an Verzweigung angereicherten Strom, mithilfe eines anderen der simulierten Bewegtbetten.

**[0056]** Der Ausscheidestrom in Schritt (a-ii) kann weiterhin unerwünschte verzweigte Kohlenwasserstoffe umfassen, gewählt aus geminal Dimethyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen, Ethyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen und höheren als Ethyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen, und worin die acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffe des an Verzweigung angereicherten Zwischenproduktstroms und des an Verzweigung angereicherten Stroms einen verringerten Anteil an geminal Dimethyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen, Ethyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen und höheren als Ethyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen umfassen, verglichen mit der Kohlenwasserstoffeinspeisung. Im Allgemeinen entspricht ein "erhöhter Anteil", ein "verringertes Anteil" oder eine "Anreicherung" irgendeiner Komponente in irgendeinem Schritt hierin jeder Erhöhung (Anreicherung) oder Verringerung im Verhältnis zu den praktischen Zielsetzungen der Erfindung. Solche Anteile sind die Spezifikation hindurch gut dargestellt.

**[0057]** Bei diesem Verfahren kann die Zusammensetzung der Ströme auch durch die Wahl der porösen Medien erreicht werden: einem Vertreter, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zeolithen mit einer Porengröße von 4-5 Angstrom in Schritt (a-i) und einem Vertreter, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus porösen Medien mit einer Porengröße, welche mindestens größer ist als etwa die maximale Porengröße des Zeoliths von Schritt (a-i) und am meisten vorzugsweise 10 Angstrom in Schritt (a-ii) beträgt.

**[0058]** Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst die Stufe (a): (a-i) die adsorptive Trennung der Kohlenwasserstoffeinspeisung in einen an acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen angereicherten Strom, umfassend lineare und verzweigte (wie die oben beschriebenen erwünschten Typen) acyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe und einen ersten Ausscheidestrom, umfassend wenigstens einen gegenüber der Kohlenwasserstoffeinspeisung erhöhten Anteil an cyclischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, gefolgt von (a-ii) der adsorptiven Trennung des an acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen angerei-

cherten Stroms in dem an Verzweigungen angereicherten Strom und den linear-angereicherten Strom; wobei die adsorptiven Trennungen mithilfe der adsorptiven Trennmittel vom Typ simuliertes Bewegtbett erfolgen. Sofern hierin nichts anderes angegeben ist der "an Verzweigung angereicherte Strom" der Endstrom von Stufe (a); Zusätzliche Qualifizierungen wie "Zwischenprodukt" werden andernfalls der Bezeichnung vorangestellt, um anzuzeigen, dass der Strom, obwohl an verzweigten Kohlenwasserstoffen angereichert, vor der Weiterleitung von den adsorptiven Trennstufen des vorliegenden Verfahrens zu weiter Stufen behandelt werden muss. Es sei auch darauf hingewiesen, dass Stufe (a), die adsorptive Trennstufe, ohne weiteres andere herkömmliche Zusatzschritte, wie Destillation, einschließen kann, vorausgesetzt, dass eine adsorptive Trennung erfolgt. Folglich schließen derzeitige kommerzielle MOLEX<sup>®</sup>-Anlagen in dieser Stufe typischerweise eine Destillation ein und können hierin verwendet.

**[0059]** Die Erfindung beinhaltet ferner ein Verfahren, worin der erste Ausscheidestrom in Schritt (a-i) weiterhin unerwünschte verzweigte Kohlenwasserstoffe umfasst, gewählt aus geminal Dimethyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen, Ethyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffen mit höherer als Ethyl-verzweigung; und worin der an acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen angereicherte Strom und der an Verzweigung angereicherte Strom jeweils verringerte Anteile an geminal Dimethyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen, Ethyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffen mit höherer als Ethyl-verzweigung umfasst, verglichen mit der Kohlenwasserstoffeinspeisung. Bei solchen Ausführungsformen kann die Zusammensetzung der Ströme durch die Wahl der porösen Medien erreicht werden: einem Vertreter, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zeolithen mit einer Porengröße von 4-5 Angstrom in Schritt (a-i) und einem Vertreter, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus porösen Medien mit einer Porengröße, welche mindestens größer ist als etwa die maximale Porengröße des Zeoliths von Schritt (a-i) und am meisten vorzugsweise 10 Angstrom in Schritt (a-ii) beträgt.

**[0060]** Die Erfindung betrifft, allgemeiner ausgedrückt, ein Verfahren, worin die Stufe (a) die Verwendung von mindestens einem porösen Medium umfasst, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus porösen Medien mit einer minimalen Porengröße, welche größer ist als die bei der selektiven Adsorption linearer acyclischer Kohlenwasserstoffe erforderliche, die Porengröße 20 Angstrom jedoch nicht überschreitet.

**[0061]** Bevorzugte Verfahren schließen hierin, wie angegeben, jene ein, worin der Alkylierungsschritt (c) eine Innen-Isomerenselektivität von 0 bis 20 besitzt, wobei der Alkylierungsschritt (c) einen Alkylierungskatalysator besitzt, welcher mit der Innen-Isomerenselektivität übereinstimmt; der Alkylierungskatalysator gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus mindestens teilweise sauren Mordeniten und mindestens teilweise saurem  $\beta$ -Zeolith. Bevorzugte Alkylierungskatalysatoren schließen H-Mordenite und H- $\beta$ -, weiter vorzugsweise H-Mordenite ein, welche mindestens teilweise entaluminieren sind.

**[0062]** Die Erfindung schließt vorzugsweise auch das Verfahren ein, bei dem die Kohlenwasserstoffeinspeisung mindestens 10% Methyl-verzweigte Paraffine mit einem Molekulargewicht von mindestens 128 und nicht mehr als 282 aufweist, wobei das Verfahren den Dehydrierungsschritt (b) beinhaltet. Bei solchen Ausführungsformen umfasst die Kohlenwasserstoffeinspeisung weiter vorzugsweise mindestens 20% Methyl-verzweigte Paraffine mit einem Molekulargewicht von mindestens 128 und nicht mehr als 226, wobei das Verfahren den Dehydrierungsschritt (b) und den Alkylierungsschritt (c) beinhaltet.

**[0063]** Die Erfindung schießt vorzugsweise auch das Verfahren ein, bei dem die Kohlenwasserstoffeinspeisung mindestens 10% Methyl-verzweigte Olefine mit einem Molekulargewicht von mindestens 126 und nicht mehr als 280 umfasst.

**[0064]** Die Kohlenwasserstoffeinspeisung beträgt bei solchen Ausführungsformen mindestens 50% Methyl-verzweigte Olefine mit einem Molekulargewicht von 126 und nicht mehr als 224, wobei das Verfahren keinen Dehydrierungsschritt (b) beinhaltet.

**[0065]** Von beträchtlichem Nutzen für den Hersteller von Reinigungsmitteln ist, dass die Kohlenwasserstoffeinspeisung oder das Einsatzmaterial hierin ein adsorptiv abgetrenntes Raffinat oder ein Austrittsstrom sein kann, der sich von einem Verfahren zu Herstellung von linearem Alkylbenzol ableitet.

**[0066]** Die Verfahren hierin können im Nachgang zum Alkylierungsschritt ein oder mehrere Schritte aufweisen. Solche Schritte können den Zusatzschritt (d) der Sulfonierung des Produkts von Schritt (c) beinhalten. Auf die Sulfonierung kann der zusätzliche Schritt (e) der Neutralisation des Produkts von Schritt (d) folgen. An solche Schritte kann sich das Mischen (f) des Produkts von Schritt (d) oder (e) mit einem oder mehreren Reinigungsproduktzusatzmaterialien unter Bildung eines Reinigungsprodukts anschließen.

**[0067]** Das Verfahren hierin schließt folglich hoch bevorzugte Ausführungsformen ein, welche alle die zusätzlichen Schritte der Sulfonierung (d) des modifizierten Alkyl-benzolprodukts von Schritt (c); das Neutralisieren (e) des modifizierten Alkyl-benzolsulfonsäureprodukts von Schritt (d); und (f) das Mischen der modifizierten Alkylbenzolsulfonsäure oder des modifizierten Alkylbenzolsulfonattensidprodukts von Schritt (d) oder (e) mit einem oder mehreren Reinigungsproduktzusatzmaterialien unter Bildung eines Reinigungsprodukts beinhalten. Bei einer solchen Ausführungsform wird vor dem Sulfonierungsschritt modifiziertes Alkyl-benzol, welches das Produkt von Schritt (c) ist, mit einem nach herkömmlichem Verfahren hergestellten linearen Alkylbenzol verschnitten. Bei einer anderen derartigen Ausführungsform wird in jedem, auf die Sulfonierung folgenden Schritt, modifiziertes Alkylbenzolsulfonat, welches das Produkt des Schritts (d) ist, mit einem nach herkömmlichem Verfahren hergestellten linearen Alkylbenzol abgemischt. Bei diesen verschnittenen Ausführungsformen beträgt bei einem bevorzugten Verfahren das Verhältnis von modifiziertem Alkylbenzol zu linearem Alkylbenzol 1:100 bis 100:1. Wird ein etwas höher lineares Produkt gewünscht, beträgt ein bevorzugtes Verhältnis 10:90 bis 50:50. Wird ein etwas höher verzweigtes Produkt gewünscht, beträgt ein bevorzugtes Verhältnis 90:10 bis 51:49.

#### Andere Verfahrens-Ausführungsformen

**[0068]** Die vorliegende Erfindung beinhaltet alternative Ausführungsformen in denen sich an zwei besonders angeordnete adsorptive Trennungen zusätzliche Schritte anschließen, welche zu nützlichen Reinigungstensen führen. Folglich ist hierin ein Verfahren eingeschlossen, umfassend: (I) das Trennen eines Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials in einen an verzweigten Kohlenwasserstoffen angereicherten Strom, welcher weiter vorzugsweise im Wesentlichen zu 85% aus gesättigten acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Kohlenstoffgehalt von mindestens  $C_8$  bis  $C_{20}$  besteht, und der an verzweigten Kohlenwasserstoffen angereicherte Strom mindestens 10% Paraffine mit Methylverzweigungen umfasst, wobei die Methylverzweigungen in den Paraffinen so verteilt sind, dass jedes Paraffinmolekül 0 bis nicht mehr als 3 Methylverzweigungen aufweist und die Verzweigungen innerhalb des Paraffins bis zu einem Grad so positioniert sind, dass mindestens 90% der Verzweigungen andere Positionen einnehmen als jene, welche geminale Dimethyl- oder quaternäre Einheiten bilden; wobei die Trennung mithilfe von Mitteln erfolgt, welche mindestens zwei adsorptive Trennschritte unter Verwendung adsorptiver Trennmittel des Typs simuliertes Bewegtbett und mindestens zwei porösen Medien mit unterschiedlicher Porengröße umfasst; und (II) Umwandlung des an verzweigten Kohlenwasserstoffen angereicherten Stroms zu einem Tensid durch weitere Schritte, einschließlich mindestens einen Schritt, gewählt aus: Dehydrierung, Chlorierung, Sulfoxidation, Oxidation zu einem  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkohol und Oxidation zu einer  $C_8$ - $C_{20}$ -Carbonsäure oder deren Salz, wahlweise gefolgt von einem Schritt aus: Glucosamidierung, Umwandlung zu einem Nicht-Saccharid derivatisierten Amidtensid und Sulfonierung als Ester.

**[0069]** Mit dem Ziel anderer Ausführungsformen ist hierin weiterhin ein Verfahren eingeschlossen, umfassend: (I) Trennen eines Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials in einen an olefinischen Verzweigungen angereicherten Kohlenwasserstoffstrom, vorzugsweise im Wesentlichen bestehend aus Mischungen von olefinischen acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Kohlenstoffgehalt von  $C_8$  bis  $C_{20}$  oder Mischungen hiervon mit ihren gesättigten Analogen, wobei der an verzweigten Kohlenwasserstoffen angereicherte Strom mindestens 10% der Summe aus Olefinen und ihren gesättigten Analogen mit Methylverzweigungen umfasst, wobei die Methylverzweigungen in deren Mischungen so verteilt sind, dass jedes acyclische aliphatische Kohlenwasserstoffmolekül 0 bis 4 Methylverzweigungen aufweist und die Verzweigungen in den acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffmolekülen bis zu einem solchen Grad so positioniert sind, dass mindestens 90% der Verzweigungen andere Positionen als jene einnehmen, welche geminale Dimethyleinheiten besetzen, wobei die Trennung mithilfe von Mitteln erfolgt, welche mindestens zwei adsorptive Trennschritte unter Verwendung adsorptiver Trennmittel des Typs simuliertes Bewegtbett und mindestens zwei porösen Medien mit unterschiedlicher Porengröße erfolgt; und (II) Umwandlung des an olefinisch verzweigten Kohlenwasserstoffen angereicherten Stroms zu einem Tensid durch weitere Schritte, einschließlich mindestens einen Schritt, gewählt aus: Alkylierung mit Benzol oder Toluol, und wahlweise anschließend, durch Sulfonierung; Alkylierung mit Phenol, gefolgt von mindestens einer Alkoxylierung, Sulfatierung, Sulfonierung oder Kombinationen hiervon; Hydroformylierung, wahlweise gefolgt von mindestens einer Alkoxylierung, mit Oxidation verbundener Alkoxylierung, Glycosilierung, Sulfatierung, Phosphatierung oder Kombinationen hiervon; Sulfonierung; Epoxidierung; Hydrobromierung, gefolgt von Aminierung und Oxidation zum Aminoxid; und Phosphonierung.

**[0070]** Aspekte der Erfindung werden nachfolgend genauer diskutiert und erläutert.

#### Modifizierte Alkylbenzole und Alkylbenzolsulfonat-Produkte

**[0071]** Zusammenfassend ausgedrückt, schließt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung mo-

difizierter Alkylbenzolsulfonat-Tenside ein, welche zur Verwendung in Reinigungsprodukten wie Wäschemitteln, Reinigern für harte Oberflächen und Reinigungsmittel zum Geschirrspülen geeignet sind.

**[0072]** Die Ausdrücke "modifiziertes Alkylbenzolsulfonat-Tensid" und "modifiziertes Alkylbenzol" bezieht sich auf Produkte des Verfahrens hierin. Der Ausdruck "modifiziert" wird, wie er entweder auf die neuen Alkylbenzolsulfonat-Tenside oder die neuen Alkylbenzole (MAB) angewendet wird, verwendet, um anzuzeigen, dass das Produkt des vorliegenden Verfahrens sich bezüglich der Zusammensetzung von allen Alkylbenzolsulfonat-Tensiden unterscheidet, welche bisher im Handel mit Reinigungsmittelzusammensetzungen für den Verbraucher verwendet werden. Die vorliegenden Zusammensetzungen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung ganz besonders von den so genannten "ABS" oder schlecht biologisch abbaubaren Alkylbenzolsulfonaten und von den so genannten "LAS" oder linearen Alkylbenzolsulfonat-Tensiden. Herkömmliche LAS-Tenside sind derzeit aus verschiedenen kommerziellen Verfahren im Handel erhältlich, einschließlich jene, welche auf der HF-katalysierten oder Aluminiumchloridkatalysierten Alkylierung von Benzol beruhen. Andere kommerzielle LAS-Tenside schließen nach dem DETAL<sup>®</sup>-Verfahren hergestellte LAS ein. Die bevorzugte Alkylbenzolsulfonat-Tenside hierin, welche unter Verwendung des bevorzugten Alkylierungsschritts mit niedriger Innen-Isomere Selektivität hierin hergestellt werden, unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung ebenfalls von jenen, welche durch Alkylierung linearer Olefine unter Verwendung fluorierter Zeolith-Katalysatorsysteme hergestellt werden, von denen ebenfalls angenommen wird, dass sie fluoridierte Mordenite einschließen. Ohne Beschränkung durch eine Theorie wird angenommen, dass die modifizierten Alkylbenzolsulfonat-Tenside hierin in einzigartiger Weise leicht verzweigt sind. Sie enthalten typischerweise eine Vielfalt von Isomeren und/oder Homologen. Diese Vielfalt von Spezies (oft zehn oder sogar Mengen) ist oft von einem ziemlich hohen Gesamtgehalt an 2-Phenylisomeren begleitet, wobei 2-Phenylisomergehalte von allermindestens 25% und üblicherweise von 50% oder sogar 70% oder mehr erhalten werden. Darüber hinaus unterscheiden sich die modifizierten Alkylbenzolsulfonat-Produkte hierin in ihren physikalischen Eigenschaften von bekannten Alkylbenzolsulfonat-Tensiden, indem sie zum Beispiel eine verbesserte Tensidwirkung und eine geringe Neigung aufweisen, innere Isomere aus der Lösung auszuphasen, insbesondere in Gegenwart von Wasserhärte.

#### Einspeisungen und Ströme beim Verfahren

**[0073]** Der Ausdruck "Einspeisung" wird hierin verwendet, um eine Material zu identifizieren, welches beim vorliegenden Verfahren noch nicht bearbeitet worden ist. Der Ausdruck "Einspeisung" kann jedoch auch verwendet werden, wenn ein Schritt, welcher beim vorliegenden Verfahren fakultativ ist (z. B. adsorptive Trennung über 5 Angstrom Ca-Zeolith) auf ein solches Material angewendet worden ist, vorausgesetzt, dass eine solche Behandlung vor dem ersten Hauptschritt des vorliegenden Verfahrens geschieht.

**[0074]** Der Ausdruck "Strom" wird hierin verwendet, um Materialien zu identifizieren, welche mindestens einem Schritt des vorliegenden Verfahrens unterzogen worden sind.

**[0075]** Der Ausdruck "mit Verzweigung angereicherter Strom" bezieht sich, sofern nicht besonders darauf hingewiesen, auf eine beliebige Kohlenwasserstofffraktion, welche mindestens das Kleinere von folgendem enthält:

- (i) relativ ausgedrückt, eine Zunahme um mindestens 100% (d. h. eine Verdoppelung), weiter vorzugsweise eine Verdreifachung, Vervierfachung oder mehr verzweigte acyclische C<sub>8</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffe, verglichen mit einer Stammfraktion oder Einspeisung, welche nicht nach dem vorliegenden Verfahren verarbeitet worden ist; oder
- (ii) absolut ausgedrückt, mindestens 5%, vorzugsweise 10% oder mehr verzweigte acyclische C<sub>8</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffe, weiter vorzugsweise etwa C<sub>10</sub>- bis C<sub>14</sub>-Kohlenwasserstoffe, wenn das Verfahren modifizierte Alkylbenzole oder modifizierte Alkylbenzolsulfonate herstellt.

**[0076]** Die verzweigten Kohlenwasserstoffe, auf die Bezug genommen wurde, können olefinisch, paraffinisch oder gemischte Olefine/Paraffine in irgendwelchen Anteilen sein, sofern anderweitig nicht noch genauer darauf eingegangen wird. Die Verzweigungen sind vorzugsweise Monomethylverzweigungen oder isolierte (nicht-germinale) Dimethylverzweigungen.

**[0077]** Der Ausdruck "linear angereicherter Strom" bezieht sich, sofern nicht besonders darauf hingewiesen, auf eine beliebige Kohlenwasserstofffraktion, welche einen höheren Gewichtsprozentsatz normale (n-) acyclische Kohlenwasserstoffe enthält als eine Stammfraktion oder Einspeisung, welche nicht nach dem vorliegenden Verfahren verarbeitet worden ist.

**[0078]** Genauer gesagt bezieht sich "linear angereichert" auf eine beliebige verarbeitete Kohlenwasserstoff-

fraktion, welche mindestens das Kleinere von folgendem enthält:

(iii) relativ ausgedrückt, eine Zunahme um mindestens 100% (d. h. eine Verdoppelung), weiter vorzugsweise eine Verdreifachung, Vervierfachung oder mehr lineare acyclische C<sub>8</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffe, verglichen mit einer Stammfraktion oder Einspeisung, welche nicht nach dem vorliegenden Verfahren bearbeitet worden ist; oder

(iv) absolut ausgedrückt, mindestens etwa 5%, vorzugsweise 10% oder mehr lineare acyclische C<sub>8</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffe, weiter vorzugsweise etwa C<sub>10</sub>- bis C<sub>14</sub>-Kohlenwasserstoffe.

**[0079]** Die linearen Kohlenwasserstoffe, auf die Bezug genommen wurde, können olefinisch, paraffinisch oder gemischte Olefine/Paraffine in irgendwelchen Anteilen sein, sofern anderweitig nicht noch genauer darauf identifiziert.

**[0080]** Qualifizierungen wie "Zwischenprodukt" werden, sofern sie in Verbindung mit einem an Verzweigung angereicherten Strom verwendet werden, dazu verwendet, darauf hinzuweisen, dass der an Verzweigung angereicherte Strom auf den Bezug genommen wird, die adsorptive Trennstufe (a) des vorliegenden Verfahrens nicht vollständig durchlaufen hat. Andere Qualifizierungen wie "olefinisch" oder "paraffinisch" können verwendet werden, um zu identifizieren, ob der Strom ein Übergewicht an olefinischen oder paraffinischen Kohlenwasserstoffen enthält.

**[0081]** Einspeisungen und Ströme beim vorliegenden Verfahren werden in der folgenden Tabelle weiter erläutert. Die Zahlen in der äußersten linken Spalte beziehen sich auf die in [Fig. 1](#) bis [Fig. 7](#) identifizierten Einspeisungen und Ströme.

Strom	Stromtyp/ Bezeichnung	Beispiele von Quellen (Einspeisungen) oder Zusammensetzungen (von Strömen)	Hauptkomponente(n)
1	Kohlenwasserstoff-einspeisung	Düsenkraftstoff/Petroleum-schnitte, vorzugsweise von leichten Rohölen	b-Paraffine/ i-Paraffine
2	Mit Verzweigung angereicherter Strom (Zwischenprodukt)	Hauptsächliche verzweigte Paraffine; enthalten noch cyclische und Aromaten	b-Paraffine
3	Mit Verzweigung angereicherter Strom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine	b-Paraffine
4	Mit Verzweigung angereicherter Strom (olefinisch)	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine; Methyl-verzweigte Olefine liegen z. B. bis etwa 20% vor	b-Paraffine/ b-Olefine
5	Modifizierte Alkylbenzole	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Alkylbenzole	Modif. Alkylbenzole, hergest. nach Fig. 1 Verfahren mit Alkylierungsschritt
6	Linear-angereicherter Strom	Hauptsächlich lineare Paraffine	i-Paraffine
7	Ausscheidestrom (Cyclen/Aromaten)	Cyclen, Aromaten, Ethyl- und höher verzweigte Paraffine	
8	Rückführstrom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine	b-Paraffine
9	Kohlenwasserstoff-Einspeisung	Düsenkraftstoff/Petroleum-schnitte, vorzugsweise von leichten Rohölen	b-Paraffine/ i-Paraffine
10	Mit Verzweigung angereicherter Strom (Zwischenprodukt)	Hauptsächlich Methyl-verzweigte und lineare Paraffine	b-Paraffine/ i-Paraffine
11	Mit Verzweigung angereicherter Strom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine	b-Paraffine
12	Mit Verzweigung angereicherter Strom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine; Methyl-verzweigte Ole-	b-Paraffine/ b-Olefine

	Strom (olefinisch)	fine müssen vorliegen, z. B. bis etwa 20% vor	
13	Modifiziertes Alkylbenzol	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Alkylbenzole	Modif. Alkylbenzole, hergest. nach Fig.1 Verfahren mit Alkylierungsschritt
14	Ausscheidestrom (Cyclen/Aromaten)	Cyclen, Aromaten, Ethyl- und höher verzweigte Paraffine	
15	Linear-angereicherter Strom	Hauptsächlich lineare Paraffine	i-Paraffine
16	Rückführstrom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine	
17	Kohlenwasserstoff-Einspeisung	Düsenkraftstoff/Petroleum-schnitte, vorzugsweise von leichten Rohölen	b-Paraffine/ *) i-Paraffine
18	Mit Verzweigung angereicherter Strom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte und lineare Paraffine	b-Paraffine/ i-Paraffine
19	Mit Verzweigung angereicherter Strom (olefinisch)	Hauptsächlich Methyl-verzweigte und lineare Paraffine; muss etwas lineare und Methyl-verzweigte Olefine enthalten	b-Paraffine/ i-Paraffine/ b-Olefine/i-Olefine
20	Lineare und modifizierte Alkylbenzole	Hauptsächliche Methyl-verzweigte und lineare Alkylbenzole	Lineare und Modifizierte Alkylbenzolmischung, hergest. nach Fig. 3 des Verfahrens
21	Ausscheidestrom	Cyclen, Aromaten, Ethyl- und höher verzweigte Paraffine	
22	Rückführstrom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte und lineare Paraffine	
23	Kohlenwasserstoff-einspeisung	Mischung verzweigt. Paraffine und Cyclen und Aromaten, aus konvent. LAB-Anlagen, z. B. MOLEX®-Austrittsstrom	b-Paraffine
24	Mit Verzweigung angereicherter Strom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine	b-Paraffine
25	Mit Verzweigung angereicherter Strom (olefinisch)	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine; Methyl-verzweigte Olefine müssen vorliegen, z. B. bis etwa 20% vor	b-Paraffine/ b-Olefine
26	Modifiziertes Alkylbenzol	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Alkylbenzole	Modif. Alkylbenzole, hergest. nach Fig.4 des Verfahrens
27	Ausscheidestrom	Cyclen, Aromaten, Ethyl- und höher verzweigte Paraffine	
28	Rückführstrom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine	
29	Kohlenwasserstoff-einspeisung	F.T. Benzin, höhere Schnitte; Crackate aus Gatsch; Crackate aus Flexicoker oder Fluidcoker	b-Olefine/i-Olefine/ b-Paraffine/ i-Paraffine
30	Mit Verzweigung angereicherter Strom (Zwischenprodukt)	Hauptsächlich Methyl-verzweigte und lineare Olefine; enthält gewöhnlich etwas lineare und Methyl-verzweigte Paraffine	b-Olefine/i-Olefine/ b-Paraffine/ i-Paraffine
31	Mit Verzweigung angereicherter	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Olefine und Methyl-verzweigte	b-Olefine/ b-Paraffine

	Strom	Paraffine: variables Verhältnis	
32	Mit Verzweigung angereicherter Strom (olefinisch)	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine; Methyl-verzweigte Olefine liegen, z. B. bis etwa 20% vor	b-Paraffine/ b-Olefine
33	Modifiziertes Alkylbenzol	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Alkylbenzole	Modifiz. Alkylbenzole, hergestellt nach Fig. 5 des Verfahrens
34	Rückführstrom (Cyclen/Aromaten)	Cyclen, Aromaten, Ethyl- und höher verzweigte Paraffine	
35	Linear angereicherter Strom (einschließend Cyclen/Aromaten)	Hauptsächlich lineare Olefine und lineare Paraffine	i-Olefine/ i-Paraffine
36	Rückführstrom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine	
37	Kohlenwasserstoff-einspeisung	F.T. Benzin, höhere Schnitte; Crackate aus Gatsch; Crackate aus Flexicoker oder Fluidcoker	b-Olefine/i-Olefine/ b-Paraffine/ i-Paraffine
38	Mit Verzweigung angereicherter Strom (Zwischenprodukt)	Verzweigte Olefine, verzweigte Paraffine, Cyclen und Aromaten	b-Olefine/ b-Paraffine
39	Mit Verzweigung angereicherter Strom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Olefine und Methyl-verzweigte Paraffine: variables Verhältnis	b-Olefine/ b-Paraffine
40	Mit Verzweigung angereicherter Strom (olefinisch)	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine; Methyl-verzweigte Olefine liegen, z. B. bis etwa 20% vor	b-Paraffine/ b-Olefine
41	Modifiziertes Alkylbenzol	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Alkylbenzole	Modifiz. Alkylbenzole, hergestellt nach Fig. 6 des Verfahrens
42	Linear angereicherter Strom	Hauptsächlich lineare Olefine und lineare Paraffine	i-Olefine/ i-Paraffine
43	Ausscheidestrom (Cyclen/Aromaten)	Cyclen, Aromaten, Ethyl- und höher verzweigte Paraffine	
44	Rückführstrom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte Paraffine	
45	Kohlenwasserstoff-einspeisung	F.T. Benzin, höhere Schnitte; Crackate aus Gatsch; Crackate aus Flexicoker oder Fluidcoker	b-Olefine/i-Olefine/ b-Paraffine/ i-Paraffine
46	Mit Verzweigung angereicherter Strom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte und lineare Olefine; enthält gewöhnlich etwas lineare und Methyl-verzweigte Paraffine	b-Olefine/i-Olefine/ b-Paraffine/ i-Paraffine
47	Mit Verzweigung angereicherter Strom (olefinisch)	Hauptsächlich lineare und Methyl-verzweigte Paraffine; kann etwas lineare und Methyl-verzweigte Olefine enthalten	b-Paraffine/ i-Paraffine/ b-Olefine/i-Olefine
48	Modifiziertes Alkylbenzol	Hauptsächlich Methyl-verzweigte und lineare Alkylbenzole	Modifiz. Alkylbenzole, hergestellt nach Fig. 7 des Verfahrens

49	Ausscheidestrom (Cyclen/Aromaten)	Cyclen, Aromaten, Ethyl- und höher verzweigte Parafine	
50	Rückführstrom	Hauptsächlich Methyl-verzweigte und lineare Paraffine	

\*) b = verzweigt (branched)

**[0082]** Die in der hierin vorstehenden Tabelle als Beispiele angegebenen Kohlenwasserstoffeinspeisungen sollten natürlich der Veranschaulichung und nicht als Einschränkung der vorliegenden Erfindung angesehen werden. Beispielsweise Crackprodukte von Petroleumwachsen. Diese Wachse stammen aus Fraktionen der Schmierödestillation und schmelzen im relativ niedrige Bereichen von bis zu 72°C hinauf, z. B. im Bereich von 50°C bis 70°C und enthalten 18 bis 36 Kohlenstoffatome. Solche Wachse enthalten vorzugsweise 50% bis 90% normale Alkane und 10% bis 50% Monomethyl-verzweigte Alkane sowie geringe Anteile an verschiedenen cyclischen Alkanen. Solche Crackprodukteinspeisungen sind besonders bei geänderten Ausführungsformen der Erfindung nützlich, wie hierin nachstehend im Detail weiter beschrieben und im "Chemical Economics Handbook", verlegt von SRI, Menlo Park, Kalifornien, beschrieben. Vergleiche zum Beispiel "Waxes", S. 595.5003 L, veröffentlicht 1995. Paraffinwachse sind auch in Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ausg. (1984), Band 24, beschrieben. Vergleiche "Waxes" auf S. 473. Alle gleichwertigen alternativen Kohlenwasserstoffeinspeisungen oder weiter vorzugsweise kurzkettigen Äquivalente im C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Bereich mit nennenswerter Monomethylverzweigung in irgendeiner Position auf der Kette, wie zum Beispiel aus der Fischer-Tropsch Synthese, sind ebenfalls geeignet.

**[0083]** Kohlenwasserstoffeinspeisungen können hierin wechselnde Mengen an N-, O-, S-Verunreinigungen enthalten. Bestimmte bevorzugte Kohlenwasserstoffeinspeisungen, insbesondere wenn sie sich von Schwefel- und/oder Stickstoffhaltenden Fraktionen ableiten, werden entschwefelt und/oder von Stickstoffmaterialien unter Verwendung herkömmlicher Entschwefelung oder "de-NOS-Technik" befreit.

#### Adsorptive Trennschritt(e)

**[0084]** Im Allgemeinen beruht die Trenntechnik in Schritt oder den Schritten (a) des vorliegenden Verfahrens auf der Adsorption an porösen Medien und/oder Klathraten. Ein Orientierungspatent zur adsorptiven Trennung ist US-A 2,985,589, welches Vorrichtungen, Adsorptionsbetten und Temperatur- und Druckbedingungen des Verfahrens veranschaulicht, welche zur Verwendung hierin grundsätzlich geeignet sind. Das '589 beschreibt jedoch keine kritischen Modifikationen, insbesondere Porengrößen für spezifische Trennungen und Verbindungsschritte, welche Teil der vorliegenden Erfindung sind.

**[0085]** Die adsorptiven Trennschritte hierin können im Allgemeinen in der Dampfphase oder der flüssigen Phase erfolgen und können irgendeine im Handel erhältliche Verfahrensausrüstung, wie sie im Hintergrund der Erfindung identifiziert wird, einsetzen oder auch nicht.

**[0086]** Poröse Medien, welche als Adsorptionsmittel verwendet werden, können im Allgemeinen getrocknet oder nicht getrocknet werden. Bevorzugte Ausführungsformen schließen jene ein, bei denen die Adsorptionsmittel getrocknet sind und weniger als 2% freie Feuchtigkeit enthalten.

**[0087]** Jeder erfindungsgemäße adsorptive Trennschritt kann ein Desorptions- oder Verdrängungsmittel verwenden oder auch nicht. Im Allgemeinen können alle Desorptionsmittel verwendet werden, wie Druckschwankungen oder andere Mittel. Vorzugsweise wird jedoch ein Desorptionsmittel verwendet. Lösungsmittelverdrängung ist mit anderen Worten eine bevorzugte Methode, um Ströme von den hierin verwendeten porösen Medien zu desorbieren. Geeignete Desorptions- oder Verdrängungsmittel schließen niedermolekulare n-Paraffine wie Heptan, Octan oder dergleichen oder ein polares Desorptionsmittel wie Ammoniak ein. Es versteht sich, dass solche wohlbekanntes Desorptionsmittel, ungeachtet ihrer Anwesenheit, vollkommen üblich sind und ausdrücklich nicht zur Identifizierung irgendwelcher Ströme oder ihrer Zusammensetzungen bei dem Verfahren hierin eingeschlossen sind, und unter Verwendung von Desorptionsrückführungsschritten, welche in [Fig. 1-Fig. 7](#) nicht ausdrücklich dargestellt sind, zurückgeführt werden können.

**[0088]** Beim vorliegenden Verfahren kann die Stufe (a) einen MOLEX<sup>®</sup>-Verfahrensschritt von UOP verwenden, vorbehaltlich des Unterschieds, dass das vorliegende Verfahren mindestens eine adsorptive Trennung unter Verwendung eines porösen Materials aufweisen muss, welches größere Poren als der bei der Herstellung von linearem Alkylbenzol verwendete übliche 5 Angstrom Zeolith besitzt. MOLEX<sup>®</sup> wird in der hierin vorstehend identifizierten Surfactant Science Series, Band 56, einschließend zum Beispiel Seite 5-10 erörtert. Dampfphasenverfahren wie das Union Carbide IsoSiv-Verfahren (vergleiche die gleiche Quelle) sind ebenfalls brauchbar,

jedoch weniger bevorzugt.

**[0089]** Anlage und Betriebsbedingungen für das MOLEX®-Verfahren in allen hierin verwendeten Versionen sind wohlbekannt; Vergleiche zum Beispiel die vorstehend angegebene Literaturstelle auf Seite 9, welche das Verfahren und ihre verschiedenen Ströme, einschließlich Raffinat- und Absorptionsströme im Detail zeigt.

#### Poröse Medien (größer-porige Typen)

**[0090]** Die in Stufe (a) hierin benötigten porösen Medien sind größer-porige Typen. Mit "größer-porig" sind insbesondere poröse Medien mit Poren gemeint, welche groß genug sind Monomethyl-verzweigte lineare olefinische oder paraffinische Kohlenwasserstoffe und Dimethyl-verzweigte oder Trimethyl-verzweigte lineare olefinische oder paraffinische Kohlenwasserstoffe, und zwar andere als geminale Dimethylkohlenwasserstoffe, zurückzuhalten, während sie gleichzeitig klein genug sind, um geminale Dimethyl-, Ethyl und höherverzweigte Kohlenwasserstoffe sowie cyclische (z. B. 5-, 6-gliedrige Ringe) und aromatische Kohlenwasserstoffe mindestens teilweise auszuschließen. Solche Porengrößen, welche groß genug sind, um nennenswerte Mengen Methyl-verzweigte Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten, werden ausnahmslos nicht bei der herkömmlichen Herstellung von linearem Alkylbenzol verwendet und werden im Allgemeinen viel seltener bei irgendwelchen Verfahren verwendet als die geläufigeren Zeolithe mit 4-5 Angstrom Porengröße. Die größer-porigen porösen Medien sind jene, welche in den [Fig. 1-Fig. 7](#) in den mit "SOR 5/7" markierten adsorptiven Trenneinheiten verwendet werden.

**[0091]** Poröse Medien, hauptsächlich in Stufe (a) hierin, weisen folglich eine minimale Porengröße auf, welche größer als die für die selektive Adsorption von linearen acyclischen Kohlenwasserstoffen erforderliche ist, d. h. größer als die bei der herkömmlichen Herstellung von linearen Alkylbenzolen verwendeten, wobei die Porengröße 20 Angstrom nicht überschreitet, weiter vorzugsweise 10 Angstrom nicht überschreitet und stark bevorzugt im Durchschnitt 5 Angstrom bis 7 Angstrom beträgt. Wenn man eine minimale Porengröße für die so genannten "größer-porigen" porösen Materialien hierin festlegt, versteht es sich, dass solche Materialien oft elliptische Poren besitzen, wovon zum Beispiel SAPO-11 eine Porengröße von  $4,4 \times 6,7$  Angstrom (5,55 Angstrom im Durchschnitt) aufweist. Vergleiche S. Miller, Microporous Materials, Band 2, S. 439-449 (1994). Vergleicht man ein solches Material mit einem "kleiner-porigen" Zeolith, wie einem Zeolith mit einheitlichen Poren von 4-5 Angstrom, gilt als vereinbart, dass man beim Größenvergleich den Mittelwert der elliptischen Abmessung oder die größere elliptische Abmessung betrachtet – in keinem Fall jedoch die kleinere elliptische Abmessung. Das SAPO-11-Material hierin weist folglich definitionsgemäß bei einem Zeolith mit einheitlichen Poren eine Porengröße größer als 5 Angstrom auf.

**[0092]** Poröse Medien mit den größeren Poren hauptsächlich in Stufe (a) hierin können entweder Zeolithe (Aluminiumsilicate) oder Nicht-Zeolithe sein.

**[0093]** Geeignete Nicht-Zeolithe schließen Siliciumaluminiumphosphate, insbesondere SAPO-11 ein, obwohl andere Siliciumaluminiumsilicate verwendet werden können, wenn die durchschnittliche Porengröße größer als 5 Angstrom beträgt oder elliptischen Poren mit mindestens einer elliptischen Abmessung von über 5 Angstrom vorliegen.

**[0094]** Eine andere, zur adsorptiven Trennung hierin geeignete Technik, ist die Sorption unter Verwendung von pyrolysiertem Poly(vinylidenchlorid), d. h. pyrolysiertem SARAN, hergestellt zum Beispiel gemäß NL-A 7111508, veröffentlicht am 25. Okt. 1971. Bevorzugte Materialien besitzen Siebdurchmesser von 4-7 Angstrom. Werden solche Materialien als Hauptadsorptionsmittel verwendet, wird eine Porengröße von über 5 Angstrom verwendet.

Verwendung metallorganisch-gepfropfter Mordenite und anderer gepfropfter Zeolithe als poröse Medien in Stufe (a)

**[0095]** Die vorliegende Erfindung schließt auch besonders nützliche Ausführungsformen ein, worin die adsorptiven Trennungen von Stufe (a) mindestens einen Trennschritt unter Verwendung eines organometallisch-gepfropften Mordenits umfassen. Als "groß-porige" poröse Medien sind hierin besonders gepfropfte Mordenite wie ein Zinn-gepfropfter Mordenit geeignet. Ähnlich und allgemeiner beinhaltet die Erfindung ein Verfahren, umfassend die Verwendung eines gepfropften Mordenits zur Herstellung von Reinigungsmitteltensiden und irgendwelche der entsprechenden Tenside sowie Endprodukte, welche unter Verwendung dieser spezifischen porösen Medien nach irgendeinem der vorstehend definierten Verfahren hergestellt werden. Vergleiche EP-A 0 559 510 A, 8.9.93. Der Praktiker wird jene gepfropften Mordenite aus EP-A 0 559 510 auswählen, die

davon aus den Beispielen als für Abtrennungen linearer und Monomethyl-verzweigter Kohlenwasserstoffen von geminalen Dimethyl- und Polymethylkohlenwasserstoffen als am besten geeignet eindeutig identifizierbar sind.

**[0096]** Andere gepfropfte Zeolithe, welche als poröse Medien brauchbar sind, schließen jene von US-A 5,326,928 ein. Bei solchen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, in ein einziges Verfahren sowohl die vorstehend identifizierten gepfropften Mordenite in Stufe (a) als auch die Verwendung eines mindestens teilweise dealuminierten H-Mordenits in Schritt (c), den hierin an anderer Stelle definierten Alkylierungsschritt zu integrieren.

**[0097]** Auf dieser Basis sowie unter Verwendung der Terminologie von US-A 5,326,928 zur Beschreibung des Verfahrensmoduls, welches die gepfropfte Komponente enthält, und kombiniert man damit den hierin definierten Alkylierungsschritt, beinhaltet die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung modifizierter Alkylbenzole und/oder modifizierter Alkylbenzolsulfonate, wobei das Verfahren umfasst: (a) mindestens eine Stufe zur Abtrennung aliphatischer Paraffine mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden in eine Kohlenwasserstoffmoleküle mit 9 bis 14 Kohlenstoffatomen enthaltende Charge in mindestens einem Austrittsstrom, welcher weniger verzweigte (lineare und Monomethyl-, gegebenenfalls etwas Dimethyl-verzweigte) Paraffine und mindestens eine zweiten Austrittsstrom, welcher stärker verzweigte Paraffine (Trimethyl- und höher verzweigte Paraffine und gegebenenfalls cyclische und/oder aromatische Verunreinigungen), wobei die Trennung das Kontaktieren der Kohlenwasserstoffcharge mit mindestens einem Adsorptionsbett umfasst, welches mindestens einen mikroporösen Feststoff (wie in US-A 5,326,928 definiert) mit einer in den Poren davon gepfropften metallorganischen Verbindung in einer Menge und Gestalt, welche ausreicht, den Poren Selektivität für den Eintritt von weniger verzweigten Paraffinen, jedoch nicht stärker verzweigten Paraffinen zu verleihen; (b) mindestens eine Stufe zur Alkylierung eines weniger verzweigten Austrittsstrom von Stufe (a), vorzugsweise bei einer Alkylierung mit Innen-Isomerenselektivität von 0 bis 40 und noch weiter vorzugsweise unter Verwendung eines mindestens teilweise dealuminierten, mindestens teilweise sauren H-Mordenits als Katalysator; und (c) mindestens eine Stufe, um das Produkt von Stufe (b) unter Verwendung eines herkömmlichen Sulfonierungsmittels zu sulfonieren. Die resultierende modifizierte Alkylbenzolsulfonsäure kann neutralisiert und in Reinigungsmittelprodukte inkorporiert werden, wie hierin an anderer Stelle gelehrt.

**[0098]** In Stufe (a) des vorliegenden Verfahrens ist die Verwendung von Zeolithen oder andere poröse Medien in der Form bevorzugt, dass sie chemische Reaktionen des Einsatzmaterials nicht aktiv fördern, z. B. Cracking, Polymerisation. Demzufolge wird saurer Mordenit in Stufe (a) vorzugsweise vermieden. Vergleiche im Gegensatz dazu Alkylierungskatalysatoren hierin nachstehend, in denen zumindest teilweise die saure Form bevorzugt ist.

#### Poröse Medien (kleiner-porige Typen)

**[0099]** Kleiner-porige Zeolithe, welche wahlweise in Stufe (a) hierin brauchbar sind, wie zum Beispiel jene, welche in Verfahren verwendet werden, wie jenen der in den [Fig. 1](#), [Fig. 2](#), [Fig. 5](#), [Fig. 6](#) als "SOR 4/5" gekennzeichneten für die adsorptive Trennungseinheit, sind jene, welche lineare Kohlenwasserstoffe adsorbieren und welche Methyl-verzweigte Kohlenwasserstoffe nicht nennenswert adsorbieren. Solche porösen Materialien sind wohlbekannt und schließen zum Beispiel Calcium-Zeolithe mit 4-5 Angstrom Poren ein. Solche Materialien werden in US-A 2,985,589 weiter veranschaulicht und sind diejenigen, welche derzeit kommerziell zur Herstellung von linearen Alkylbenzolen verwendet werden.

#### Klathratisierung

**[0100]** In Stufe (a) hierin kann zur Abtrennung von n-Paraffinen aus verzweigten Paraffinen auch die Harnstoffklathratisierung verwendet werden, wie auf dem Fachgebiet wohlbekannt. Vergleiche zum Beispiel Surfactant Science Series, Marcel Dekker, N.Y., 1996, Band 56, S. 9-10 und die Literaturstellen darin. Vergleiche auch "Detergent Manufacture Including Zeolite Builders and New Materials", Hrsg. Sittig, Noyes Data Corp., 1979, S. 25-30 und insbesondere US-A 3,506,569, welche festen Harnstoff und keine Chlorkohlenstofflösungsmittel verwendet. Allgemeiner, aber weniger vorzugsweise können Verfahren gemäß US-A 3,162,627 verwendet werden.

#### Dehydrierung

**[0101]** Im Allgemeinen kann die Dehydrierung des Olefins oder der Olefin/Paraffin-Mischungen beim vorliegenden Verfahren unter Verwendung irgendwelcher wohlbekannter Dehydrierungskatalysatorsysteme erfol-

gen, einschließlich sowohl der in den Surfactant Science Series zitierten Hintergrundliteraturstellen als auch "Detergent Manufacture Including Zeolite Builders and New Materials", Hrsg. Sittig, Noyes Data Corp., 1979, beschriebenen und andere Dehydrierungskatalysatorsysteme, wie zum Beispiel den von der UOP Corp. kommerziell erhältlichen. Die Dehydrierung kann in Anwesenheit von Wasserstoffgas und üblicherweise einem Edelmetallkatalysator (z. B. DeH-5, DeH-7, DeH-9, erhältlich von UOP), obwohl alternativ edelmetallfreie Nicht-Wasserstoff-Dehydrierungssysteme wie ein Zeolith/Luft-System verwendet werden können, ohne dass ein Edelmetall vorliegt.

**[0102]** Dehydrierungskatalysatoren zur Verwendung hierin schließen noch spezieller einen von Sn-haltigem Aluminiumoxid getragenen Katalysator ein mit Pt: 0,16%, Ir: 0,24%, Sn: 0,50% und Li: 0,54%, wie in US-A 5,012,027 beschrieben. Dieser Katalysator liefert, wenn er bei 500°C und 0,68 atm mit einer C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>-Paraffinmischung kontaktiert wird (von der angenommen wird, dass sie linear ist), olefinische Produkte (38 h im Strom) mit einer Selektivität von 90,88% und 11,02% Umwandlung und wird für die Dehydrierung von wenigstens teilweise dehydrierten, mit Verzweigung angereicherten Paraffinströmen hierin als sehr geeignet angesehen. Vergleiche auch US-A 4,786,625; EP-A 0 320 549 A1, 21.6.89; Vora et al., Chem. Age India 37[6]:415-18 (1986).

**[0103]** Wie oben angegeben, kann die Dehydrierung vollständig oder partiell erfolgen, noch typischer partiell. Erfolgt sie partiell, bildet dieser Schritt eine Mischung aus Olefin (z. B. etwa 10%, obwohl diese Zahl der Veranschaulichung dient und nicht als Beschränkung angesehen werden sollte) und aus dem Rest von nicht umgesetztem Paraffin. Eine solche Mischung ist eine geeignete Einspeisung für den Alkylierungsschritt des vorliegenden Verfahrens.

**[0104]** Andere brauchbare Dehydrierungssysteme, welche sich leicht in die vorliegende Erfindung integrieren lassen, schließen jene von US-A 4,762,960 ein, welche einen, ein Pt-Gruppen-Metall enthaltenden Dehydrierungskatalysator mit einem Modifizierungsmetall offen legt, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sn, Ge, Re und ihren Mischungen und ein Alkalimetall und Erdalkalimetall oder ihren Mischungen und einem speziell definierten feuerfesten Oxid als Träger.

**[0105]** Alternative Dehydrierungskatalysatoren und Bedingungen zur Verwendung hierin schließen jene von US-A 4,886,926 und US-A 5,536,695 ein.

#### Alkylierung

**[0106]** Wichtige Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung schließen ferner eine Alkylierung ein, welche nach der Delinearisierung durch separate Anreicherung von leicht verzweigtem Paraffin und mindestens partieller Dehydrierung der delinearisierten Olefin- oder Olefin/Paraffin-Mischungen erfolgt. Die Alkylierung erfolgt mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff, gewählt aus Benzol, Toluol und Mischungen hiervon.

#### Innen-Isomerelektivität und Wahl des Alkylierungsschritts

**[0107]** Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Verfahren erfordern einen Alkylierungsschritt mit einer Innen-Isomerelektivität im Bereich von 0 bis 40, vorzugsweise von 0 bis 20, weiter vorzugsweise von 0 bis 10. Die Innen-Isomerelektivität oder "ISS" wird, wie sie hierin definiert ist, für einen beliebigen Alkylierungsverfahrensschritt mittels Durchführung einer Probealkylierung von Benzol durch 1-Dodecan bei einem Molverhältnis von 10:1 gemessen. Die Alkylierung erfolgt in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators bis zu einer Dodecanumwandlung von mindestens 90% und Bildung von Monophenyldodecanen von mindestens 60%, Die Innen-Isomerelektivität wird bestimmt als:

$$\text{IIS} = 100 \times \left( \frac{\text{1-Menge terminaler Phenyl-dodecane}}{\text{Gesamtmenge der Phenyl-dodecane}} \right)$$

worin Menge die Gewichtsmenge der Produkte sind; Die Menge terminaler Phenyl-dodecane ist die Menge der Summe von 2-Phenyl-dodecan und 3-Phenyl-dodecan und die Gesamtphenyl-dodecane ist die Menge der Summe von 2-Phenyl-dodecan und 3-Phenyl-dodecan und 4-Phenyl-dodecan und 5-Phenyl-dodecan und 6 Phenyl-dodecan und worin die Mengen durch bekannte Analysenverfahren für Alkylbenzolsulfonate bestimmt werden, wie die Gaschromatographie. Vergleiche Analytical Chemistry 55[13]: 2120-2126 (Nov. 1983), Eganhouse et al. "Determination of long-chain alkylbenzenes in environmental samples by argentation thin-layer chromatography – high resolution gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry". Bei der Berechnung der IIS gemäß der vorstehenden Formel werden die Mengen geteilt, ehe die Ergebnisse von 1 subtrahiert und mit 100 multipliziert werden. Es versteht sich natürlich, dass die speziellen Alkene, welche verwendet wer-

den, um einen gegebenen Alkylierungsschritt auf seine Eignung zu charakterisieren oder zu prüfen, Referenzmaterialien sind, welche einen Vergleich des Alkylierungsschritts hierin mit bekannten Alkylierungsschritten erlauben, wie sie bei der Herstellung linearer Alkylbenzole verwendet werden, und es dem Anwender der Erfindung ermöglichen zu entscheiden, ob ein bestimmter bekannter Alkylierungsschritt im Zusammenhang mit der Abfolge von Verfahrensschritten, welche die vorliegende Erfindung ausmachen, brauchbar ist oder nicht. So wie das Verfahren der Erfindung praktiziert wird, ist das tatsächlich verwendete Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial für die Alkylierung natürlich das, welches auf der Grundlage der vorangehenden Verfahrensschritte spezifiziert worden ist. Es sei auch darauf hingewiesen, dass alle derzeitigen kommerziellen Verfahren zur Herstellung von LAS aus den bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung allein schon auf Grund der IIS für den Alkylierungsschritt ausscheiden. LAS-Verfahren auf der Grundlage von Aluminiumchlorid, HF und dergleichen weisen zum Beispiel alle IIS außerhalb des für das vorliegende Verfahren spezifizierten Bereichs auf. Im Gegensatz dazu besitzen einige in der Literatur beschriebene Alkylierungsschritte, welche jedoch derzeit bei der kommerziellen Herstellung von Alkylbenzolsulfonat nicht angewendet werden, geeignete IIS und sind hierin verwendbar.

**[0108]** Um den Anwender bei der IIS-Bestimmung und bei der Entscheidung, ob eine gegebener Alkylierungsschritt für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet ist, besser zu unterstützen, sind im Folgenden speziellere Beispiele der IIS-Bestimmung angegeben.

**[0109]** Die Alkylierungsprüfung von Benzol durch 1-Dodecen erfolgt, wie angegeben, bei einem Molverhältnis von 10:1 Benzol zu 1-Dodecen und die Alkylierung erfolgt in Anwesenheit eines Alkylierungskatalysators bis zu einer Dodecen-Umwandlung von mindestens 90% und Bildung von Monophenyldodecanen von mindestens 60%. Diese Alkylierungsprüfung muss im Allgemeinen während einer Reaktionszeit von weniger als 200 Stunden und einer Reaktionstemperatur von  $-15^{\circ}\text{C}$  bis  $500^{\circ}\text{C}$  erfolgen, vorzugsweise von  $20^{\circ}\text{C}$  bis  $500^{\circ}\text{C}$ . Der Druck und die Katalysatorkonzentrationen in Bezug auf 1-Dodecen können stark schwanken. Bei der Alkylierungsprüfung wird kein Lösungsmittel außer Benzol verwendet. Die zur Bestimmung der IIS für den Katalysator oder den jeweiligen Alkylierungsschritt verwendeten Verfahrensbedingungen können auf die Literatur ausgerichtet werden. Der Praktiker wird im Allgemeinen geeignete Bedingungen auf der Grundlage umfangreicher, gut dokumentierter Werte für Alkylierungen verwenden. Um zum Beispiel geeignete Verfahrensbedingungen zu ermitteln, ob eine  $\text{AlCl}_3$ -Alkylierung hierin verwendet werden kann, wird zum Beispiel durch eine Reaktion von 5 Mol.-%  $\text{AlCl}_3$ , bezogen auf 1-Dodecen bei  $20$ - $40^{\circ}\text{C}$  während  $0,5$ - $1,0$  Stunden in einem Chargenreaktor nachgewiesen. Eine solche Prüfung zeigt, dass ein  $\text{AlCl}_3$ -Alkylierungsschritt zur Verwendung beim vorliegenden Verfahren ungeeignet ist. Es sollte eine IIS von etwa 48 erhalten werden. Bei einem anderen Beispiel sollte eine geeignete Alkylierungsprüfung unter Verwendung von HF als Katalysator eine IIS von etwa 60 ergeben. Folglich liegt weder eine  $\text{AlCl}_3$ -Alkylierung noch eine HF-Alkylierung im Rahmen dieser Erfindung. Für einen Zeolith mittlerer Porengröße wie einem dealuminierten Mordenit, werden die zur Bestimmung der IIS geeigneten Verfahrensbedingungen als Beispiel durch Passieren von 1-Dodecen und Benzol bei einem Molverhältnis von 10:1 über den Mordenit-Katalysator bei einer WHSV von  $30\text{ Hr}^{-1}$  bei einer Reaktionstemperatur von etwa  $200^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von etwa 200 psig ermittelt, was eine IIS von etwa 0 für den Mordenit-Katalysator ergeben sollte. Es wird erwartet, dass die Temperaturen und Drücke für die Mordenit-Alkylierungsprüfung (vergleiche auch die hierin nachstehenden detaillierten Beispiele des vorliegenden Verfahrens) für die Prüfung von Zeolithen und anders geformten selektiven Alkylierungskatalysatoren viel allgemeiner verwendbar sind. Bei Verwendung eines Katalysators wie H-ZSM-4 sollte man eine IIS von etwa 18 erhalten. Es geht daraus klar hervor, dass sowohl mit dealuminiertem Mordenit als auch mit H-ZSM-4 katalysierte Alkylierungen annehmbare IIS liefern, wobei der Mordenit überlegen ist.

**[0110]** Ohne durch eine Theorie beschränkt sein zu wollen wird angenommen, dass der hierin unter Verwendung von H-Mordeniten praktizierte Alkylierungsschritt mit niedriger IIS in der Lage ist, sowohl Benzol mit dem an Verzweigung angereicherten Kohlenwasserstoff zu alkylieren, aber auch sehr nützlich ist, die Position einer an der Kohlenwasserstoffkette sitzenden Methylverzweigung willkürlich zu verändern.

#### Alkylierungs-Katalysator

**[0111]** Man kann davon ausgehen, dass die Einstellung der erforderliche IIS in der Alkylierungsverfahrensstufe durch eine streng kontrollierte Auswahl von Alkylierungskatalysatoren möglich ist. Zahlreiche Alkylierungskatalysatoren lassen sich leicht als ungeeignet ermitteln. Ungeeignete Alkylierungskatalysatoren schließen die DETAL<sup>®</sup>-Verfahrenskatalysatoren Aluminiumchlorid, HF, HF auf Zeolithen, fluoridierte Zeolithe, nicht-saure Calciummordenite und viele andere ein. In der Tat hat sich kein Alkylierungskatalysator, welcher derzeit für die Alkylierung bei der kommerziellen Herstellung von linearen Alkylbenzolsulfonaten verwendet wird, bis jetzt als geeignet erwiesen.

**[0112]** Im Gegensatz dazu ist der geeignete Alkylierungskatalysator hierin gewählt aus formselektiven, mäßig sauren Alkylierungskatalysatoren, vorzugsweise zeolitischen. Der Zeolith in solchen Katalysatoren für den Alkylierungsschritt (Schritt (b)) wird vorzugsweise gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mordenit, ZSM-4, ZSM-12, ZSM-20, Offretit, Gmelinit und  $\beta$ -Zeolith in zumindest teilweise saurer Form. Der Zeolith in Schritt (b) (dem Alkylierungsschritt) liegt weiter vorzugsweise im Wesentlichen in saurer Form vor und ist in einer Katalysatorperle enthalten, welche ein herkömmliches Bindemittel enthält, und worin die Katalysatorperle weiterhin mindestens 1%, weiter vorzugsweise mindesten 5%, noch typischer 50% bis 90% Zeolith umfasst.

**[0113]** Allgemeiner ausgedrückt, ist der geeignete Alkylierungskatalysator typischerweise mindestens teilweise kristallin, weiter vorzugsweise im Wesentlichen kristallin, ohne Bindemittel oder andere Materialien einzuschließen, wie sie zur Bildung von Katalysatorperlen, Aggregaten oder Compositen verwendet werden. Der Katalysator ist darüber hinaus typischerweise zumindest teilweise sauer. Die vollständig ausgetauschte Ca-Form des Mordenits ist zum Beispiel ungeeignet, wohingegen die H-Form des Mordenits geeignet ist. Dieser Katalysator ist für den Alkylierungsschritt brauchbar, welcher in den hierin nachstehenden Ansprüchen als Schritt (b) identifiziert ist; dieser entspricht dem Schritt 7 in [Fig. 1](#).

**[0114]** Die Poren, welche die Zeolithe kennzeichnen, welche bei den vorliegenden Alkylierungsverfahren verwendbar sind, können im Wesentlichen kreisförmig sein wie in Cancrinit, welcher einheitliche Poren von etwa 6,2 Angstrom aufweist, oder können vorzugsweise etwas elliptisch sein wie in Mordenit. Es versteht sich, dass die Zeolithe, welche als Katalysatoren beim Alkylierungsschritt des vorliegenden Verfahrens verwendet werden, in jedem Fall eine größere mittlere Porenabmessungen zwischen denen der großporigen Zeolithe, wie den X- und Y-Zeolithen, und den relativ kleinporigen Zeolithen ZSM-5 und ZSM-11 besitzen, und die vorzugsweise zwischen 6A und 7 A beträgt. ZSM-5 wurde praktisch erprobt und hat sich bei der vorliegenden Erfindung als funktionsunfähig erwiesen. Die Abmessungen der Porengrößen und die kristallinen Strukturen gewisser Zeolithe sind im Atlas of Zeolite Structure Types von W. M. Meier und D. H. Olson, veröffentlicht von der Structure Commission of the International Zeolite Association (1978 und neuere Ausgaben) und von Polycrystal Book Service, Pittsburgh, Pa. vertrieben, spezifiziert.

**[0115]** Die Zeolithe zur Verwendung im Alkylierungsschritt der vorliegenden Erfindung weisen generell mindestens 10 Prozent kationische Stellen auf, welche von anderen Ionen wie Alkali- oder Erdalkalimetallen besetzt sind. Typisch, jedoch ohne Beschränkung, schließen die ersetzenden Ionen Ammonium, Wasserstoff, Seltene Erden, Zink, Kupfer und Aluminium ein. Von dieser Gruppe passen Ammonium, Wasserstoff, Seltene Erden oder Kombinationen hiervon besonders. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die Zeolithe in die bevorzugte Wasserstoffform umgewandelt, im Allgemeinen durch Ersatz des Alkalimetalls oder anderer ursprünglich vorliegender Ionen mit Wasserstoffionenvorläufern, z. B. Ammoniumionen, welche beim Brennen die Wasserstoffform liefern. Dieser Austausch erfolgt der Einfachheit halber durch Kontakt des Zeoliths mit einer Ammoniumsalzlösung, z. B. Ammoniumchlorid, unter Verwendung wohlbekannter Austauschverfahren. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen ist der Grad des Ersatzes derart, dass ein Zeolithmaterial anfällt, bei dem mindestens 50 Prozent der kationischen Stellen von Wasserstoffionen besetzt sind.

**[0116]** Die Zeolithe können verschiedenen chemischen Behandlungen unterworfen werden, einschließlich der Aluminiumoxidextraktion (Dealuminierung) und der Kombination mit einer oder mehreren Metallkomponenten, insbesondere den Metallen der Gruppen IIB, III, IV, VI, VII und VIII. Es ist auch vorgesehen, dass die Zeolithe in manchen Fällen, sofern erwünscht, einer Wärmebehandlung unterworfen werden, einschließlich einer Dampfbehandlung oder des Brennens in Luft, Wasserstoff oder einem Inertgas, z. B. Stickstoff oder Helium.

**[0117]** Eine geeignete modifizierende Behandlung beinhaltet die Dampfbehandlung des Zeoliths durch den Kontakt mit einer Atmosphäre, welche 5 bis 100% Dampf enthält bei einer Temperatur von 250°C bis 1000°C. Die Dampfbehandlung kann während eines Zeitraums zwischen 0,25 und 100 Stunden dauern und kann bei Drücken durchgeführt werden, welche von unter-atmosphärischen bis zu einigen hundert Atmosphären reichen.

**[0118]** Bei der Praktizierung des gewünschten Alkylierungsschritts des vorliegenden Verfahrens kann es zweckmäßig sein, die vorstehend beschriebenen kristallinen Zeolithe mit mittlerer Porengröße in ein anderes Material zu inkorporieren, z. B. in einen Binder oder eine Matrix, welche der Temperatur und anderer beim Verfahren eingesetzter Bedingungen widersteht. Solche Matrixmaterialien schließen synthetische oder natürlich vorkommende Substanzen ebenso ein wie anorganische Materialien wie Ton, Siliciumdioxid, und/oder Metalloxide. Matrixmaterialien können in Form von Gelen vorliegen, welche Mischungen von Siliciumdioxid und Metalloxiden einschließen. Letztere können entweder natürlich vorkommen oder in Form von Gelen oder gelierten Niederschlägen vorliegen. Natürlich vorkommende Tone, welche mit dem Zeolith compounding werden

können, schießen jene aus der Familie der Montmorillonite und Kaolin ein, welche Familien die Sub-Bentonite und die Kaoline einschließen, welche üblicherweise als Dixie-, McNamee-Georgia- und Florida-Tone bekannt sind, oder andere, in denen der Hauptmineralbestandteil Halloysit, Kaolinit, Dickit, Nacrit oder Anauxit ist. Solche Tone können im rohen Zustand verwendet werden, wie sie ursprünglich abgebaut werden oder zunächst dem Brennen, einer Säurebehandlung oder einer chemischen Modifizierung unterworfen werden.

**[0119]** Zusätzlich zu den vorstehenden Materialien können die hierin eingesetzten Zeolithe mittlerer Porengröße mit einem porösen Matrixmaterial abgemischt werden, wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid, Siliciumdioxid-Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid-Thoriumoxid, Siliciumdioxid-Berylliumoxid und Silicium-Titanoxid, ebenso wie mit ternären Kombinationen wie Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Thoriumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Magnesiumoxid und Siliciumdioxid-Magnesiumoxid-Zirkoniumoxid. Die Matrix kann in Form eines Co-Gels vorliegen. Die relativen Anteile von feinverteiltem Zeolith und der Gel-Matrix anorganischer Oxide kann weit schwanken, wobei der Zeolithgehalt zwischen 1 bis 99 Gew.-% und noch üblicher im Bereich von 5 bis 80 Gew.-% des Composites liegt.

**[0120]** Eine Gruppe von Zeolithen, welche einige für den Alkylierungsschritt hierin sehr nützliche einschließt, weist ein Siliciumdioxid:Aluminiumoxid-Verhältnis von mindestens 10:1, vorzugsweise von mindestens 20:1 auf. Die Siliciumdioxid:Aluminiumoxid-Verhältnisse, auf die in dieser Spezifikation Bezug genommen wird, sind die Struktur- oder Gitterverhältnisse, das heißt, das Verhältnis von  $\text{SiO}_4$ - zu den  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern. Dieses Verhältnis kann mit dem Siliciumdioxid:Aluminiumoxid-Verhältnis schwanken, welches nach verschiedenen physikalischen und chemischen Methoden bestimmt wird. Eine chemische Gesamtanalyse, kann zum Beispiel Aluminium einschließen, welches in Form von Kationen vorliegt, welche an die sauren Stellen am Zeolith gebunden sind, wodurch sie ein niedriges Siliciumdioxid:Aluminiumoxid-Verhältnis liefert. In ähnlicher Weise kann bei der Bestimmung des Verhältnisses durch thermographische Analyse (TGA) der Ammoniakdesorption, eine niedrige Ammoniaktitration erhalten werden, wenn das kationische Aluminiumoxid den Austausch der Ammoniumionen auf den sauren Stellen verhindert. Diese Unterschiede sind besonders ärgerlich, wenn bestimmte Behandlungen, wie die nachstehend beschriebenen Dealuminierungsverfahren eingesetzt werden, welche unabhängig von der Zeolith-Struktur zur Anwesenheit von ionischem Aluminium führen. Es sollte daher gebührende Sorge getragen werden, um sicherzustellen, dass der Rahmen des Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid-Verhältnisses genau bestimmt wird.

**[0121]** Der zur Verwendung hierin geeignete  $\beta$ -Zeolith (aber weniger bevorzugt als H-Mordenit) ist in US-A 3,308,069 offen gelegt, worauf bezüglich Details dieses Zeoliths und seiner Herstellung Bezug genommen wird. Ein solcher Zeolith in der Säureform ist auch als ZEOCAT PB/H von Zeochem kommerziell erhältlich. Sind die Zeolithe in Gegenwart organischer Kationen hergestellt worden, sind sie katalytisch inaktiv, möglicherweise deswegen, weil der interkristalline Freiraum von organischen Kationen aus der Bildungslösung besetzt ist. Sie können durch Erhitzen in einer inerten Atmosphäre auf  $540^\circ\text{C}$  während einer Stunde aktiviert werden, zum Beispiel gefolgt von einem Basenaustausch mit Ammoniumsalzen und anschließendem Brennen bei  $540^\circ\text{C}$  in Luft. Die Anwesenheit von organischen Kationen bei der Bildung der Lösung mag für die Bildung des Zeoliths nicht unbedingt wesentlich sein, begünstigt jedoch offensichtlich die Bildung dieses speziellen Typs von Zeolith. Manche natürlichen Zeolithe können manchmal durch verschiedene Aktivierungsverfahren und andere Behandlungen wie Basenaustausch, Dampfbehandlung, Aluminiumoxidextraktion und Brennen in Zeolithe des gewünschten Typs umgewandelt werden. Die Zeolithe weisen in der trockenen Wasserstoffform vorzugsweise eine Kristallgitterdichte auf, welche nicht wesentlich unter  $1,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  liegt. Die Trockendichte bekannter Strukturen kann aus der Zahl von Silizium- plus Aluminiumatomen pro 1000 Kubik-Angstrom berechnet werden, wie z. B. auf Seite 9 des von der Society of Chemical Industry, London, 1968, veröffentlichten Artikels über Zeolithstrukturen von W. M. Meier in den "Proceedings of the Conference on Molecular Sieves", London, April 1967, angegeben ist. Für die Erörterung der Kristallgitterdichte wird auf diesen Artikel Bezug genommen. Eine weitere Erörterung der Kristallgitterdichte findet sich zusammen mit Werten für einige typische Zeolithe in US-A 4,016,218, worauf Bezug genommen wird. Bei der Synthese in der Alkalimetallform, wird der Zeolith zweckmäßigerweise in die Wasserstoffform umgewandelt, im Allgemeinen durch Bildung der Zwischenstufe in der Ammoniumform als Ergebnis des Ammoniumionenaustauschs und Brennen der Ammoniumform unter Bildung der Wasserstoffform. Es hat sich gezeigt, dass, obwohl die Wasserstoffform des Zeoliths die Reaktion erfolgreich katalysiert, der Zeolith teilweise auch in der Alkalimetallform vorliegen darf.

**[0122]** EP-A 0 466 558 beschreibt einen Alkylierungskatalysator vom sauren Mordenit-Typ, welcher hierin möglicherweise ebenfalls verwendet werden kann, mit einem Si/Al-Gesamatomverhältnis von 15-85 (15-60), einem gewichtsbezogenen Na-Gehalt von weniger als 1000 ppm (vorzugsweise weniger als 250 ppm) einem niedrigen oder Null-Gehalt an Al-Spezies außerhalb des Gitterverbunds und ein Elementarzellenvolumen von

unter 2,760 nm<sup>3</sup>.

**[0123]** US-A 5,057,472, welche für die Herstellung des Alkylierungskatalysators hierin brauchbar ist, betrifft die gleichlaufende Dealuminierung und den Innenaustausch eines säurebeständigen Na-Ionen enthaltenden Zeoliths, vorzugsweise eines Mordenits, welcher durch den Kontakt mit 0,5-3 vorzugsweise 1-2,5) m-HNO<sub>3</sub>-Lösung, welche ausreichend NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> enthält, um die Na-Ionen vollständig gegen NH<sub>4</sub>- und H-Ionen auszutauschen, bewirkt wird. Die resultierenden Zeolithe können ein SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 15-26 (vorzugsweise 17-23):1 aufweisen und werden vorzugsweise gebrannt, um die NH<sub>4</sub>/H-Form wenigstens teilweise in die H-Form umzuwandeln. Wahlweise, wenn bei der vorliegenden Erfindung auch nicht unbedingt erwünscht, kann der Katalysator ein Gruppe VIII-Metall (und wahlweise auch ein anorganisches Oxid) zusammen mit dem gebrannten Zeolith von '472 enthalten.

**[0124]** Ein anderer saurer Mordenit-Katalysator zur Verwendung beim Alkylierungsschritt hierin ist in US-A 4,861,935 offen gelegt, welche einen Mordenit in Wasserstoffform mit eingebautem Aluminiumoxid betrifft, wobei die Zusammensetzung eine Oberfläche von mindestens 580 m<sup>2</sup>/g aufweist. Andere saure Mordenit-Katalysatoren zur Verwendung beim Alkylierungsschritt hierin schließen die in US-A 5,243,116 und US-A 5,198,595 beschriebenen ein. Ein weiterer Alkylierungskatalysator zur Verwendung hierin ist in US-A 5,175,135 beschrieben, welcher ein saurer Mordenit-Zeolith mit einem Siliciumdioxid/Aluminiumoxid-Molverhältnis von mindestens 50:1, einem durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmten Symetrie-Index von mindestens 1,0 und einer solchen Porosität ist, dass das Porenvolumen im Bereich von 0,18 cm<sup>3</sup>/g bis 0,45 cm<sup>3</sup>/g beträgt und das Verhältnis der vereinigten Volumina von Meso- und Makroporen zum Porenvolumen 0,25 bis 0,75 beträgt.

**[0125]** Hierin besonders bevorzugte Alkylierungskatalysatoren schließen die sauren Mordenit-Katalysatoren Zeocat<sup>TM</sup> FM-8/25H, erhältlich von Zeochem; CBV 90A, erhältlich von Zeolyst International, und LTM-8 erhältlich von UOP Chemical Catalysts, ein.

**[0126]** Ganz allgemein kann hierin jeder Alkylierungskatalysator verwendet werden, vorausgesetzt er erfüllt die oben identifizierten Anforderungen an die Innen-Isomere Selektivität.

#### Destillation modifizierter Alkylbenzole

**[0127]** Das vorliegende Verfahren kann wahlweise in Abhängigkeit vom Einsatzmaterial und der genauen Folge der verwendeten Schritte die Destillation modifizierter Alkylbenzole einschließen, um zum Beispiel nicht umgesetzte Einsatzmaterialien, Paraffine, überschüssiges Benzol und dergleichen zu entfernen. Es kann jede beliebige konventionelle Destillationsanlage verwendet werden. Die allgemeine Praxis ist derjenigen ähnlich, die zur Destillation kommerzieller linearer Alkylbenzole (LAB) verwendet wird. Geeignete Destillationsschritte sind im Surfactant Science Series Review zur Alkylbenzolsulfonatherstellung beschrieben, auf die hierin vorstehend Bezug genommen wurde.

#### Sulfonierung und Aufarbeitung

**[0128]** Die Sulfonierung der modifizierten Alkylbenzole kann beim vorliegenden Verfahren allgemein unter Verwendung irgendwelcher der wohlbekannten Sulfonierungssysteme erfolgen, einschließend jene, welche sowohl in dem hierin vorstehend zitierten Band "Detergent Manufacture Including Zeolite Builders and Other New Materials" als auch in dem hierin vorstehend zitierten Surfactant Science Series Review zur Alkylbenzolsulfonatherstellung beschrieben sind. Die üblichen Sulfonierungssysteme schließen Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, rauchende Schwefelsäure, Schwefeltrioxid und ähnliche ein. Schwefeltrioxid/Luft ist besonders bevorzugt. Einzelheiten zur Sulfonierung unter Verwendung geeigneter Luft/Schwefeltrioxid-Mischungen finden sich in US-A 3,427,342, Chemithon. Sulfonierungsverfahren sind weiterhin in "Sulfonation Technology in the Detergent Industry", W. H. de Groot, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1991, ausführlich beschrieben.

**[0129]** Beim vorliegenden Verfahren können alle passenden Aufarbeitungsschritte verwendet werden. Die übliche Praxis besteht darin, nach der Sulfonierung mit irgendeinem geeigneten Alkali zu neutralisieren. Der Neutralisationsschritt kann folglich unter Verwendung von Alkalien erfolgen, gewählt aus Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium- und substituierten Ammoniumalkalien und Mischungen hiervon. Kalium kann bei der Auflösung helfen, Magnesium kann die Weichmachung von Wasser fördern und substituiertes Ammonium kann bei der Formulierung von Sondereinstellung der vorliegenden Tenside hilfreich sein. Die Erfindung beinhaltet jede der nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten dieser abgeleiteten Formen der modifizierten Alkylbenzolsulfonat-Tenside und ihre Verwendung in Fertigproduktzusammensetzungen.

**[0130]** Alternativ kann die Säureform der vorliegenden Tenside sauren Reinigungserzeugnissen direkt zugesetzt werden oder sie kann mit Reinigungsmittelbestandteilen gemischt und dann neutralisiert werden.

#### Nachalkylierungsschritte

**[0131]** Das Verfahren hierin schließt, wie angezeigt, Ausführungsformen mit Schritten ein, welche im Anschluss an den Alkylierungsschritt (c) erfolgen. Diese Schritte schließen vorzugsweise (d) das Sulfonieren des Produkts aus Schritt (c); und einen oder mehrere Schritte ein, gewählt aus (e) Neutralisieren des Produkts aus Schritt (d); und (f) Mischen des Produkts aus Schritt (d) oder (e) mit einem oder mehreren Reinigungsproduktzusatzmaterialien unter Bildung eines Reinigungsprodukts.

#### Verschnittene Ausführungsformen

**[0132]** Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird modifiziertes Alkylbenzol, welches das Produkt aus Schritt (c) ist, vor dem Sulfonierungsschritt mit linearem Alkylbenzol verschnitten, welches nach einem herkömmlichen Verfahren hergestellt wurde. Bei einer anderen derartigen Ausführungsform wird das modifizierte Alkylbenzolsulfonat, welches das Produkt aus Schritt (d) ist, in jedem, auf den Sulfonierungsschritt folgenden Schritt mit linearem Alkylbenzol verschnitten, welches nach einem herkömmlichen Verfahren hergestellt wurde. Bei diesen verschnittenen Ausführungsformen beträgt bei einem bevorzugten Verfahren das Verhältnis von modifiziertem Alkylbenzol zu linearem Alkylbenzol etwa 10:90 bis etwa 50:50.

#### Andere Ausführungsformen des Verfahrens

**[0133]** Die vorliegende Erfindung beinhaltet auch ein Verfahren zur Nutzung eines Austrittsströms aus der Herstellung von linearen Alkylbenzolsulfonat-Tensiden zur Verwendung in Reinigungsprodukten, wobei das Verfahren umfasst (i) eine mindestens teilweise Trennung eines Isoparaffin- in einen mit Normalparaffin angereicherten Stroms und einen Austrittsstrom in Form eines mit Isoparaffinen (insbesondere Methyl-verzweigte Paraffine) angereicherten Stroms, umfassend mindestens 10% Isoparaffine mit einem Molekulargewicht von mindestens 128 und nicht mehr als 282, wobei die Trennung mindestens einen Schritt umfasst, gewählt aus Klathratisieren mittels Harnstoff und Trennung mittels Sorption, und worin diese Schritte integraler Bestandteil eines Verfahrens zur Herstellung von linearem Alkylbenzol sind; (ii) eine mindestens teilweise weitere Anreicherung des Isoparaffingehalts des Austrittsströms durch mindestens einen Schritt, gewählt aus der Harnstoff-Klathratisierung und adsorptiven Trennung, wobei dieser Schritt zusätzlich zu und folgend auf den Schritt (i) erfolgt; und (iii) einen Schritt des wenigstens teilweisen Dehydrierens des an Isoparaffin angereicherten Stroms des Schritts (ii).

**[0134]** Noch allgemeiner ist vorgesehen, dass die hierin erzeugten Kohlenwasserstoffe nicht nur in modifizierten Alkylbenzolsulfonat-Tensiden verwendet werden können, wie hierin uneingeschränkt veranschaulicht, sondern auch in anderen modifizierten Tensiden als Alkylbenzolsulfonaten (wie Alkylsulfaten). Die vorliegende Erfindung beinhaltet folglich auch ein Verfahren zur Nutzung verzweigter paraffinischer Austrittsströme, umfassend (i) die mindestens teilweise Trennung eines Isoparaffins in einen mit Normalparaffin angereicherten Strom und in einen Austrittsstrom in Form eines an Isoparaffinen angereicherten Stroms, umfassend mindestens 10% Isoparaffin, wobei die Trennung mindestens einen Schritt umfasst, gewählt aus Klathratisieren mittels Harnstoff und Trennung mittels Sorption; (ii) eine mindestens teilweise weitere Anreicherung des Isoparaffingehalts des Austrittsströms durch mindestens einen Schritt, gewählt aus der Harnstoff-Klathratisierung und adsorptiven Trennung, wobei dieser Schritt zusätzlich zu und folgend auf den Schritt (i) erfolgt; und (iii) einen Schritt des wenigstens teilweisen Dehydrierens des an Isoparaffin angereicherten Stroms des Schritts (ii).

**[0135]** Bei solchen Ausführungsformen kann der Gesamtkohlenstoffgehalt des an Isoparaffinen angereicherten Stroms von C<sub>10</sub> bis C<sub>20</sub> schwanken und die nichtlineare Fraktion des angereicherten Stroms umfasst im Durchschnitt etwa eine bis etwa zwei andere Methylseitenketten pro Molekül, als die endständigen Methylseitenketten, und die nicht-lineare Fraktion des angereicherten Stroms umfasst vorzugsweise weniger als 30%, weiter vorzugsweise weniger als 10%, weiter vorzugsweise noch weniger als 1% Moleküle mit quaternären Kohlenstoffatomen und weniger als 50%, vorzugsweise weniger als 10%, weiter vorzugsweise weniger als 1% Moleküle mit einer geminalen Dimethylsubstitution.

#### Ausführungsformen von Reinigungsprodukten

**[0136]** Ausführungsformen von Reinigungsprodukten schließen Wäschewaschmittel, Geschirrspülmittel und

Reinigungsmittel für harte Oberflächen ein. Bei solchen Ausführungsformen beträgt der Gehalt an durch das vorliegende Verfahren hergestellten modifizierten Alkylbenzolsulfonat-Tensiden typischerweise 1% bis 50%, wobei die Zusammensetzung typischerweise weiterhin 1% bis 50% Reinigungsmittelzusatzmaterialien wie Co-Tenside, Builder, Enzyme, Bleichmittel, Bleichverstärker, Aktivatoren oder Katalysatoren umfasst.

**[0137]** Zusatzmaterialien können in weiten Grenzen schwanken und können demgemäß in stark schwankenden Anteilen verwendet werden. Zum Beispiel können Waschtenside wie Proteasen, Amylasen, Cellulasen, Lipasen ebenso wie Bleichkatalysatoren, einschließlich die makrozyklischen Typen mit Mangan oder ähnlichen Übergangsmetallen, welche alle in Wäschewasch- und Reinigungsprodukten nützlich sind, hierin in sehr niedrigen, oder weniger üblich, in hohen Anteilen verwendet werden.

**[0138]** Andere Zusatzmaterialien für Reinigungsprodukte, welche zur Verwendung hierin geeignet sind, schließen ein: Bleichmittel, insbesondere die Sauerstoffbleichmitteltypen, einschließlich aktivierte und katalysierte Formen mit solchen Bleichaktivatoren wie Nonanoyloxybenzolsulfonat und/oder Tetraacetyldiamin und/oder irgendwelche ihrer Derivate, oder Derivate von Phthaloylimidoperoxyacpronsäure oder andere Imido- oder Amido-substituierte Bleichaktivatoren, einschließlich die Lactam-Typen, oder noch allgemeiner, jede Mischung von hydrophilen und/oder hydrophoben Bleichaktivatoren (insbesondere Acylderivate, einschließlich jene der C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-substituierten Oxybenzolsulfonate); vorgeformte Persäuren, verwandt mit oder basierend auf irgendwelchen der hierin vorstehend erwähnten Bleichaktivatoren; Builder, einschließlich die unlöslichen Typen wie Zeolithe, einschließlich Zeolith A, P und das so genannten Maximum Aluminiumoxid P, ebenso wie die löslichen Typen, wie die Phosphate und Polyphosphate, irgendwelche der wasserhaltigen, wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Silicate, 2,2'-Oxydisuccinate, Tartratsuccinate, Glykolate, NTA und viele andere Ethercarboxylate oder Citrate; Komplexbildner, einschließlich EDTA, S,S'-EDDS, DTPA und Phosphonate; wasserlösliche Polymere, Copolymere und Terpolymere; Schmutzabweisungspolymere; Co-Tenside, einschließlich irgendwelche der bekannten anionischen, kationischen, nichtionischen oder zwitterionischen Typen; optische Aufheller; Verarbeitungshilfen wie Körnungsmittel und Füllstoffe; Lösungsmittel, Antiwiederablagerungsmittel; Silicon/Siliciumdioxid und andere Schaumunterdrücker; Hydrotrope, Duftstoffe oder Duftstoffvorläufer; Photo-bleichmittel, Verdickungsmittel, einfache Salze und Alkalien wie jene, welche auf Natrium oder Kalium beruhen, einschließlich Hydroxide, Carbonate, Bicarbonate und Sulfate und dergleichen. Werden die modifizierten Alkylbenzolsulfonat-Tenside des vorliegenden Verfahrens kombiniert, sind alles wasserfreien, wasserhaltigen, wasser-basierenden oder Lösungsmittel-basierenden Reinigungsprodukte leicht als Granalien, Tabletten, Pulver, Flocken, Gele, Extrudate, eingeschweiste oder eingekapselte Formen oder dergleichen zugänglich. Die vorliegende Erfindung schließt folglich auch die verschiedenen Reinigungsprodukte ein, welche durch alle beschriebenen Verfahren möglich gemacht oder gebildet werden. Diese können als Einzeldosisformen verwendet, von Hand oder maschinell verwendet werden, oder können allen geeigneten Reinigungseinrichtungen oder Zuführvorrichtungen zudosiert werden.

#### Reinigungsprodukte im Einzelnen

**[0139]** Die mit den Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Tensidzusammensetzungen können in einer Vielfalt von gebrauchsfertigen Reinigungsmittelzusammensetzungen verwendet werden, einschließlich Pulver, Granalien, Gele, Pasten, Tabletten, Beutel, Riegel, in Doppelkammerbehältern gelieferte Typen, Sprays oder Schaumreiniger und anderen homogenen oder mehrphasigen gebrauchsfertigen Formen von Reinigungsprodukten. Sie können von Hand und/oder sie können in Einzel- oder frei veränderlicher Dosen angewendet werden, oder mittels mechanischer Zuführvorrichtungen, oder sind in Geräten wie Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen verwendbar, oder sie können im Zusammenhang mit der gewerblichen Reinigung, einschließlich zum Beispiel zur Kleiderreinigung in öffentlichen Institutionen, zur Reinigung von Flaschen, zur Reinigung chirurgischer Instrumente oder zur Reinigung von Elektronikbauteilen verwendet werden. Sie können einen breiten pH-Bereich aufweisen, wie zum Beispiel von 2 bis 12 oder höher, und sie können eine breite Alkalinitätsreserve besitzen, welche sehr hohe Alkalinitätsreserven einschließen, wie bei einer Verwendung als Ablaufantiblockiermittel, in denen Zehntel Gramme NaOH-Äquivalente in 100 Gramm Formulierung vorliegen können, reichend bis 1-10 Gramm NaOH-Äquivalente und die milden oder Niederalkalinitätsbereiche von flüssigen Handreiniger, bis hinab zur sauren Seite wie in sauren Reinigern für harte Oberflächen. Es sind sowohl stark schäumende als wenig schäumende Reinigungsmitteltypen eingeschlossen.

**[0140]** Zusammensetzungen von Reinigungsmittelfertigprodukten sind in "Surfactant Science Series", Marcel Dekker, New York, Band 1-67 und höher, beschrieben. Flüssige Zusammensetzungen sind insbesondere im Detail in Band 67, "Liquid Detergents", Hrsg. Kuo-Yann Lai, 1997, ISBN 0.8247-9391-9 beschrieben. Klassische Formulierungen, insbesondere granuläre Typen, sind in "Detergent Manufacture including Zeolite Builders and Other New Materials", Hrsg. M. Sittig, Noyes Data Corporation, 1979, beschrieben. Vergleiche auch

Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology.

**[0141]** Zusammensetzungen von Reinigungsmittelfertigprodukten schließen hierin ohne Beschränkung ein:

Milde flüssige Reinigungsmittel (LDL)

**[0142]** Diese Zusammensetzungen schließen LDL-Zusammensetzungen ein mit das Waschverhalten verbessernden Magnesiumionen (vergleiche zum Beispiel WO 97/00930 A; GB-A 2,292,562 A; US-A 5,376,310; US-A 5,269,974; US-A 5,230,823; US-A 4,923,635; US-A 4,681,704; US-A 4,316,824; US-A 4,133,779) und/oder organische Diamine und/oder verschiedene Schaumstabilisatoren und/oder Schaumverstärker wie Aminoxide (Vergleiche zum Beispiel US-A 4,133,779) und/oder Hautsensibilitätsmodifizierungsmittel als Tensid; erweichende Mittel und/oder enzymatische Typen, einschließend Proteasen; und/oder antimikrobielle Mittel. Eine umfassendere Patentaufstellung findet sich in Surfactant Science Series, Band. 67, S. 240-248.

Flüssige Universalreinigungsmittel (HDL)

**[0143]** Solche Zusammensetzungen schließen sowohl die so genannten "strukturierten" oder mehrphasigen (vergleiche zum Beispiel US-A 4,452,717; US-A 4,526,709; US-A 4,530,780; US-A 4,618,446; US-A 4,793,943; US-A 4,659,496; US-A 4,871,467; US-A 4,891,147; US-A 5,006,273; US-A 5,021,195; US-A 4,147,576; US-A 5,160,655) als auch die "nicht-strukturierten" oder isotropen flüssigen Typen ein und können grundsätzlich wässrig oder nichtwässrig sein (vergleiche zum Beispiel EP-A 0 738 778 A; WO 97/00937 A; WO 97/00936 A; EP-A 0 752 466 A; DE-A 19 623 623 A; WO 96/10073 A; WO 96/10072 A; US-A 4,647,393; US-A 4,648,983; US-A 4,655,954; US-A 4,661,280; EP 0 225 654; US-A 4,690,771; US-A 4,744,916; US-A 4,753,750; US-A 4,950,424; US-A 5,004,556; US-A 5,102,574; WO 94/23009); und können Bleichmittel enthalten (vergleiche zum Beispiel US-A 4,470,919; US-A 5,250,212; EP-A 0 564 250; US-A 5,264,143; US-A 5,275,753; US-A 5,288,746; WO 94/11483; EP-A 0 598 170; EP-A 0 598 973; EP-A 0 619 368; US-A 5,431,848; US-A 5,445,756) und/oder Enzyme (vergleiche zum Beispiel US-A 3,944,470; US-A 4,111,855; US-A 4,261,868; US-A 4,287,082; US-A 4,305,837; US-A 4,404,115; US-A 4,462,922; US-A 4,529,525; US-A 4,537,706; US-A 4,537,707; US-A 4,670,179; US-A 4,842,758; US-A 4,90,476; US-A 4,908,150; US-A 5,082,585; US-A 5,156,773; WO 92/19709; EP-A 0 583 535; EP-A 0 583 536; WO 94/04542; US-A 5,269,960; EP-A 0 633 311; US-A 5,422,030; US-A 5,431,842; US-A 5,442,100) oder ohne Bleichmittel und/oder Enzyme. Andere Patente, welche flüssige Universal-Reinigungsmittel betreffen, sind in Surfactant Science Series, Band 67, s. 309-324 tabelliert oder aufgelistet.

Granuläre Universalreinigungsmittel (HDG)

**[0144]** Diese Zusammensetzungen schließen sowohl so genannte "kompakte" oder agglomerierte oder anderweitig nicht-sprühgetrocknete als auch so genannte "flockige" oder sprühgetrocknete Typen ein. Eingeschlossen sind sowohl phosphatierte als auch nicht-phosphatierte Typen. Solche Reinigungsmittel können die üblicheren, auf anionischen Tensiden beruhenden Typen einschließen oder können vom so genannte "hoch-nichtionische Tensidtyp" sein, in dem das nichtionische Tensid üblicherweise in oder an einem Absorptionsmittel fixiert ist, wie Zeolithen oder anderen porösen anorganischen Salzen. Die Herstellung von HFG's ist zum Beispiel in EP-A 0 753 571 A; WO 96/38531 A; US-A 5,576,285; US-A 5,573,697; WO 96/34082; US-A 5,569,645; EP-A 0 739 977 A; US-A 5,565,422; EP-A 0 737 739 A; WO 96/27655 A; US-A 5,554,587; WO 96/25482 A; WO 96/23048 A; WO 96/22352 A; EP-A 0 709 449 A; WO 96/09370 A; US-A 5,496,487; US-A 5,489,392 und EP-A 0 694 608 A offen gelegt.

Weichmachende Reinigungsmittel (STW)

**[0145]** Diese Zusammensetzungen schließen die verschiedenen granulären oder flüssigen (vergleiche zum Beispiel EP-A 0 753 569 A; US-A 4,140,641; US-A 4,639,321; US-A 4,751,008; EP-A 0 315 126; US-A 4,844,821; US-A 4,844,824; US-A 4,873,001; US-A 4,911,852; US-A 5,017,296; EP-A 0 422 787) vom Typ "Weichmachen-durch-Waschen" ein und können im Allgemeinen organische (z. B. quaternäre) oder anorganische (z. B. Ton) Weichmacher aufweisen.

Reiniger für harte Oberflächen (HSC)

**[0146]** Diese Zusammensetzungen schließen Allzweckreiniger wie Cremereiniger und flüssige Allzweckreiniger ein; Allzweckreiniger in Sprayform schließen Glas- und Fliesenreiniger und Bleichmittel-Sprayreiniger ein; sowie Badreiniger, einschließend Schimmel entfernende, Bleichmittel enthaltende, antimikrobielle, saure, neu-

trale und basische Typen. Vergleiche zum Beispiel EP-A 0 743 280 A; EP-A 0 743 279 A. Saure Reiniger schließen jene von WO 96/34938 A ein.

#### Seifenstücke und/oder Wäschewaschriegel (BS&HW)

**[0147]** Diese Zusammensetzungen schließen sowohl Körperreinigungsstücke als auch so genannte Wäschewaschriegel ein (vergleiche zum Beispiel WO 96/35772 A), einschließlich sowohl die Syndets als auch die auf Seife basierenden Typen sowie Typen mit Weichmacher (vergleiche US-A 5,500,137 oder WO 96/01889 A). Solche Zusammensetzungen können jene einschließen, welche durch herkömmliche Seifenfabrikationsverfahren wie Strangpressen und/oder unkonventionellere Techniken wie Gießen, Absorption von Tensid in einem porösen Träger oder dergleichen, hergestellt werden. Andere Seifenriegel (vergleiche zum Beispiel BR-A 9502668; WO 96/04361 A; WO 96/04360 A; US-A 5,540,852) sind ebenfalls eingeschlossen. Andere Handwaschmittel schließen die in GB-A 2,292,155 A und WO 96/01306 beschriebenen ein.

#### Shampoos und Konditionierungsmittel (S&C)

**[0148]** (vergleiche zum Beispiel WO 96/37594 A; WO 96/17917 A; WO 96/17590 A; WO 96/17591 A). Solche Zusammensetzungen schließen sowohl einfache Shampoos als auch die so genannten "Zwei-in-Einem"- oder "Mit Konditionierer"-Typen ein.

#### Flüssigseifen (LS)

**[0149]** Diese Zusammensetzungen schließen sowohl die so genannten "antibakteriellen" und herkömmlichen Typen als auch jene mit oder ohne Hautkonditionierer ein und schließen Typen, welche in Pumpendispensern und anderen Vorrichtungen wie Wand-befestigten Vorrichtungen ein, wie sie institutionell verwendet werden.

#### Spezialreiniger (SPC)

**[0150]** Schließen Systeme zur Haushaltstrockenreinigung (vergleiche zum Beispiel WO 96/30583 A; WO 96/30472 A; WO 96/30471; US-A 5,547,476; WO 96/37652); Bleichvorbehandlungsprodukte zum Wäschewaschen (vergleiche EP-A 0 751 210 A); Produkte zur Textilpflegevorbehandlung (vergleiche zum Beispiel EP-A 0 752 469 A); flüssige Reinigungsmitteltypen für Feintextilien, insbesondere die starkschäumende Version; Spülhilfen zum Geschirrspülen; flüssige Bleichmittel, einschließlich sowohl die Chlor- als auch Sauerstoffbleichmitteltypen, und Desinfektionsmittel, Mundspülmittel, Gebissreiniger (vergleiche zum Beispiel WO 96/19563 A; WO 96/19562 A), Auto- und Teppichreiniger oder Shampoos (vergleiche zum Beispiel EP-A 0 751 213 A; WO 96/15308 A) Haarspülungen, Duschgels, Schaumbäder und Körperpflegereinigungsmittel (vergleiche zum Beispiel WO 96/37595 A; WO 96/37592 A; WO 96/37591 A; WO 96/37589 A; WO 96/37588 A; GB-A 2,297,975 A; GB-A 2,297,762 A; GB-A 2,297,761 A; WO-A 96/17916 A; WO 96/12468 A) und Metallreiniger; ebenso wie Reinigungshilfen wie Bleichmitteladditive und "Fleckenstifte" und andere Typen zur Vorbehandlung, einschließlich spezielle Typen von Schaumreinigern (vergleiche zum Beispiel EP-A 0 753 560 A; EP-A 0 753 559 A; EP-A 0 753 558 A; EP-A 0 753 557 A; EP-A 0 753 556 A) und Mittel zur Behandlung des Ausbleichens der Sonnenbräune (vergleiche WO 96/03486 A; WO 96/03481 A; WO 96/03369 A) sind ebenfalls eingeschlossen.

**[0151]** Reinigungsmittel mit anhaltendem Duftstoff (vergleiche zum Beispiel US 5,500,154; WO 96/02490) werden zunehmend populär.

#### Verfahrensintegration

**[0152]** Das vorliegende Verfahren kann in derzeitige LAB-Herstellungsverfahren in jeder konventionellen Weise integriert werden. Eine konventionell errichtete Anlage kann zum Beispiel für die Herstellung der modifizierten Alkylbenzole in ihrer Gesamtheit umgestellt werden. Alternativ kann, je nach den gewünschten Volumina oder den verfügbaren Einsatzmaterialien, zum Beispiel als Austrittsströme aus einem LAB-Verfahren oder basierend auf der Nähe der Einsatzmaterialquellen aus der petrochemischen Industrie, die Anlage zur Herstellung der vorliegenden modifizierten Alkylbenzole alternativ als Anbau oder als Vervollständigung einer bestehenden LAB-Anlage, oder als eigenständige Anlage errichtet werden. Beim vorliegenden Verfahren ist sowohl ein chargenweiser als auch ein kontinuierlicher Betrieb vorgesehen.

**[0153]** Bei der Anbauausführung beinhaltet die vorliegende Erfindung Schritte zur Herstellung von Vinylidenolefin und aus dem Vinylidenolefin modifiziertes Alkylbenzol oder Alkyltoluol unter Verwendung der hierin vor-

stehend im Detail beschriebenen Schritte. Das modifizierte Alkylbenzol oder Alkyltoluol wird im Verhältnis 1:100 bis 100:1, noch typischer von 1:10 bis 10:1, zum Beispiel mit etwa 1:5 mit einem herkömmlichen linearen Alkylbenzol, z. B. einem Alkylbenzol mit im Mittel  $C_{11,8}$  oder irgendeinem nach dem DETAL<sup>®</sup>-Verfahren hergestellten Alkylbenzol verschnitten. Die Abmischung wird dann sulfoniert, neutralisiert und in fertige Reinigungsmittelzusammensetzungen inkorporiert.

#### Beispiel 1

Modifizierte Alkylbenzolsulfonate, hergestellt über verzweigte Kohlenwasserstoff enthaltende, aus Düsenkraftstoff/Diesel stammenden Quellen mit Trennung über SAPO-11; Dehydrierung; Alkylierung über H-Mordenit; Sulfonierung unter Verwendung von Schwefeltrioxid/Luft; und Neutralisation.

**[0154]** Ein geeignetes Einsatzmaterial wird in Form eines Düsenkraftstoff/Diesel Destillationsschnitts aus Petroleum erhalten. Dieses Einsatzmaterial enthält verzweigte und lineare paraffinische Kohlenwasserstoffe, wobei die linearen Kohlenwasserstoffe eine zur LAB-Herstellung geeignete Kettenlänge aufweisen und wobei die verzweigten Kohlenwasserstoffe mindestens 10% Methyl-verzweigte Paraffine einschließen, zusammen mit cyclischen Kohlenwasserstoffen, Aromaten und anderen Verunreinigung. Dieser Strom wird kontinuierlich zu zwei adsorptiven Trenneinheiten geleitet, welche wie in [Fig. 8](#) und [Fig. 1](#) dargestellt, verbunden sind, worin die Einheit AC1 als Detail von [Fig. 8](#), wie bei der konventionellen Herstellung von linearem Alkylbenzol, mit 5 Angstrom Zeolith beladen ist, und AC2 als Detail von [Fig. 8](#) mit dem Siliciumaluminiumphosphat SAPO-11 beladen ist. Die Einheiten AC1 und AC2 entsprechen zusammen mit den damit verbundenen Rotationsventilvorrichtungen, Raffinationssäulen und Abtriebssäulen (RC und EC) und Kondensatoren (dargestellt als nicht markierte horizontale Tanks in [Fig. 8](#)) sowie anderen dargestellten Mitteln, obwohl auf diese einzigartige Weise verbunden, konstruktionsmäßig generell Einheiten, welche durch die UOP Corp. lizenzierbar und kommerziell erhältlich sind (MOLEX<sup>®</sup>-Einheiten). Das Raffinat aus der Ca-Zeolith-Adsorptionseinheit AC1 wird ausgeschieden und das Adsorbat (Austrittsstrom) wird kontinuierlich zur zweiten, SAPO-11 enthaltenden, adsorptiven Trenneinheit AC2 weitergeleitet. Der von der AC2-Einheit als Adsorbat oder Extrakt abgenommene, mit Verzweigung angereicherte Strom, wird zu einer Dehydrierungseinheit eines kommerziellen LRB-Standardverfahrens geleitet, welches von der UOP Corp. (PACOL<sup>®</sup>-Verfahren) geliefert und mit eine LAB-Standard-Dehydrierungskatalysator (DeH 5 oder DeH 7 oder ähnlichen) für die UOP Corp. geschützten, beladen ist. Nach der Dehydrierung unter konventionellen Verfahrensbedingungen der LAB-Herstellung, werden die Kohlenwasserstoffe kontinuierlich zu einer Alkylierungseinheit geleitet, welche mit H-Mordenit/ZEOCAT FM 8/25 H) beladen ist, im übrigen aber konventionell ist, wo die Alkylierung bei einer Temperatur von 200 °C kontinuierlich erfolgt mit Austrag bei Erreichen eines Umsatzes von mindestens 90%, d. h. einer Umwandlung des eingesetzten Kohlenwasserstoff von mindestens 90%. Dies liefert ein modifiziertes Alkylbenzol. Ein Rücklauf von Paraffinen wird durch Destillation des Nachlaufs der Alkylierungseinheit erhalten und der Rücklauf in den Dehydrierungsreaktor zurückgeführt. Das Verfahren schließt bis zu diesem Punkt die Ströme von [Fig. 1](#) ein. Das modifizierte Alkylbenzol kann durch zusätzliche herkömmliche Destillation (solche Destillationsschritte sind in [Fig. 1](#) nicht dargestellt) gereinigt werden. Die destillierte modifizierte Alkylbenzolmischung wird chargenweise oder kontinuierlich, auf Wunsch in einer ferngesteuerten Anlage, unter Verwendung von Schwefeltrioxid als Sulfonierungsmittel sulfoniert. Einzelheiten zur Sulfonierung unter Verwendung einer geeigneten Luft/Schwefeltrioxid-Mischung finden sich in US-A 3,427,342, Chemithon. Das modifizierte Alkylbenzolsulfonsäureprodukt der vorangehenden Stufe wird mit Natriumhydroxid neutralisiert und liefert eine modifizierte Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalzmischung.

#### Beispiel 2

Modifiziertes Alkylbenzolsulfonat, hergestellt über eine, aus einem Molex-Austrittsstrom stammende Kohlenwasserstoffeinspeisung; Trennung über SAPO-11; Dehydrierung unter Verwendung eines UOP-Standardverfahrens; Alkylierung über H-Mordenit; Sulfonierung unter Verwendung von Schwefeltrioxid/Luft; und Neutralisation.

**[0155]** Ein geeignetes Einsatzmaterial wird in Form eines Austrittsstroms oder Raffinats aus einer LAB-Anlage erhalten, insbesondere der MOLEX<sup>®</sup>-Verfahrenseinheit einer solchen Anlage. Dieses Raffinat enthält einen hohen Anteil verzweigte paraffinische Kohlenwasserstoffe, zusammen mit cyclischen Kohlenwasserstoffen, Aromaten und anderen Verunreinigung. Dieses Raffinat wird kontinuierlich zu einer konventionell konstruierten adsorptiven Trenneinheit geleitet, z. B. von der Art einer MOLEX<sup>®</sup>-Einheit, welche jedoch mit SAPO-11 beschickt ist. Diese Einheit arbeitet unter Bedingungen, welche der MOLEX-Einheit im Allgemeinen ähnlich sind, wie sie bei der Herstellung von linearem Alkylbenzol verwendet werden und ähnelt der in Beispiel 1 beschriebenen Einheit AC2. Das Raffinat oder der Austrittsstrom aus der SAPO-11-Adsorptionseinheit wird ausge-

schieden und dass Adsorbat oder der Extrakt, welches nunmehr der Definition der Erfindung für einen mit Verzweigung angereichten Strom genügt, wird kontinuierlich zu einer Dehydrierungseinheit eines kommerziellen LAB-Standardverfahrens geleitet, welches von der UOP Corp. (PACOL<sup>®</sup>-Verfahren) geliefert und mit einem, für die UOP Corp. geschützten, LAB-Standard-Dehydrierungskatalysator (z. B. DeH 7) beladen ist. Nach der Dehydrierung unter konventionellen Verfahrensbedingungen der LAB-Herstellung, werden die Kohlenwasserstoffe kontinuierlich zu einer Alkylierungseinheit geleitet, welche mit H-Mordenit (ZEOCAT FM 8/25 H) beladen ist, im Übrigen aber konventionell ist, wo die Alkylierung bei einer Temperatur von 200 °C kontinuierlich erfolgt mit Austrag bei Erreichen eines Umsatzes von mindestens 90%. Die modifizierte Alkylbenzolmischung wird durch konventionelle Destillation gereinigt und die verzweigten Paraffine zur Dehydrierungseinheit zurückgeführt. Die Verfahrensschritte folgen bis zu diesem Punkt der [Fig. 4](#).

**[0156]** Die bis zu diesem Punkt hergestellte destillierte modifizierte Alkylbenzolmischung wird chargenweise oder kontinuierlich, auf Wunsch in einer ferngesteuerten Anlage, unter Verwendung von Schwefeltrioxid als Sulfonierungsmittel sulfoniert. Einzelheiten zur Sulfonierung unter Verwendung einer geeigneten Luft/Schwefeltrioxid-Mischung finden sich in US-A 3,427,342, Chemithon. Das modifizierte Alkylbenzolsulfonsäureprodukt der vorangehenden Stufe wird mit Natriumhydroxid neutralisiert und liefert eine modifizierte Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalzmischung.

#### Beispiel 3

Modifiziertes Alkylbenzolsulfonat, hergestellt über eine, aus einem Molex-Austrittsstrom stammende Kohlenwasserstoffeinspeisung; Trennung über pyrolysiertes Poly(vinylidenchlorid); Dehydrierung unter Verwendung eines UOP-Standardverfahrens; Alkylierung über H-ZSM-12; Sulfonierung unter Verwendung von Schwefeltrioxid/Luft; und Neutralisation.

**[0157]** Ein geeignetes Einsatzmaterial wird in Form eines Austrittsstroms oder Raffinats aus einer LAB-Anlage erhalten, insbesondere der MOLEX<sup>®</sup>-Verfahrenseinheit einer solchen Anlage. Dieses Raffinat enthält verzweigte paraffinische Kohlenwasserstoffe, zusammen mit cyclischen Kohlenwasserstoffen, Aromaten und anderen Verunreinigung. Dieses Raffinat wird kontinuierlich zu einer adsorptiven Trenneinheit konventioneller Konstruktion geleitet, z. B. vom MOLEX<sup>®</sup>-Typ, wie sie üblicherweise nicht in die Auslegung von LAB-Anlagen inkorporiert wird, und hierin nachstehend als "SARAN-Einheit" bezeichnet wird, welche eine Beladung aus pyrolysierten Poly(vinylidenchlorid), Siebdurchgang >5 Angstrom, hergestellt gemäß der Niederländischen Anmeldung NL-A 7111508, veröffentlicht am 25. Okt. 1971, aufweist. Die "SARAN-Einheit" arbeitet unter Bedingungen, welche der MOLEX<sup>®</sup>-Einheit ähnlich sind. Das Raffinat aus der "SARAN-Einheit" wird ausgeschieden und das Adsorbat wird kontinuierlich zu einer Dehydrierungseinheit eines kommerziellen LAB-Standardverfahrens geleitet, welches von der UOP Corp. (PACOL<sup>®</sup>-Verfahren) geliefert und mit einem, für die UOP Corp. geschützten, LAB-Standard-Dehydrierungskatalysator (z. B. DeH 7), beladen ist. Nach der Dehydrierung unter konventionellen Verfahrensbedingungen der LAB-Herstellung, werden die Kohlenwasserstoffe kontinuierlich zu einer Alkylierungseinheit geleitet, welche mit H-ZSM-12 beladen ist, im Übrigen aber konventionell ist, wo die Alkylierung bei einer Temperatur von 200 °C kontinuierlich erfolgt mit Austrag bei Erreichen einer Umwandlung von mindestens 90%. Die in der vorangehenden Stufe hergestellte modifizierte Alkylbenzolmischung wird destilliert und unter Verwendung von Schwefeltrioxid als Sulfonierungsmittel chargenweise oder kontinuierlich sulfoniert. Einzelheiten zur Sulfonierung unter Verwendung einer geeigneten Luft/Schwefeltrioxid-Mischung finden sich in US-A 3,427,342, Chemithon. Das modifizierte Alkylbenzolsulfonsäureprodukt der vorangehenden Stufe wird mit Natriumhydroxid neutralisiert und liefert eine modifizierte Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalzmischung.

#### Beispiel 4

Modifiziertes Alkylbenzolsulfonat, hergestellt über eine Kohlenwasserstoffeinspeisung aus der Harnstoff-Klathratisierung; Trennung über SAPO-11; Dehydrierung unter Verwendung eines Pt-Katalysators; Alkylierung über  $\beta$ -Zeolith (Säureform); Sulfonierung unter Verwendung von Schwefeltrioxid/Luft; und Neutralisation.

**[0158]** Ein geeignetes Einsatzmaterial wird aus Petroleum durch Harnstoff-Klathratisierung erhalten, welche verwendet wird, um eine Fraktion abzutrennen, welche reich an kommerziell wertvolleren linearen Kohlenwasserstoffen ist. Vergleiche US-A 3,506,569. Der geringfügig verzweigte Austrittsstrom aus der Stufe der Harnstoff-Klathratisierung ist ein geeignetes Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial beim vorliegenden Verfahren. Es wird von irgendwelchen katalysierenden Lösungsmitteln wie Methanol, sofern vorliegend, abgestreift und kontinuierlich zu einer konventionell konstruierten, adsorptiven Trenneinheit, geleitet, z. B. von der Art einer MOLEX<sup>®</sup>-Einheit, welche jedoch unterschiedlich mit einer Beschickung von mit SAPO-11 beschickt ist. Die SA-

PO-11-Einheit arbeitet unter Bedingungen, welche der MOLEX-Einheit ähnlich sind. Das Raffinat aus der SA-PO-11-Einheit wird ausgeschieden und das Adsorbat wird kontinuierlich zu einer Dehydrierungseinheit eines kommerziellen LAB-Standardverfahrens geleitet, welches von der UOP Corp. (PACOL<sup>®</sup>-Verfahren) geliefert und mit einem nicht geschützten Pt-Dehydrierungskatalysator beschickt ist. Nach der Dehydrierung unter konventionellen Verfahrensbedingungen der LAB-Herstellung, werden die Kohlenwasserstoffe kontinuierlich zu einer Alkylierungseinheit geleitet, die mit H-ZSM-12 beladen ist, im Übrigen aber konventionell ist, wo die Alkylierung bei einer Temperatur von 200 °C kontinuierlich erfolgt mit Austrag bei Erreichen einer Umwandlung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe von mindestens 90%. Die in der vorangehenden Stufe hergestellte modifizierte Alkylbenzolzsmischung wird unter Verwendung von Schwefeltrioxid als Sulfonierungsmittel chargenweise oder kontinuierliche sulfoniert. Einzelheiten zur Sulfonierung unter Verwendung einer geeigneten Luft/Schwefeltrioxid-Mischung finden sich in US-A 3,427,342, Chemithon. Das modifizierte Alkylbenzolsulfonsäureprodukt der vorangehenden Stufe wird mit Natriumhydroxid neutralisiert und liefert eine modifizierte Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalzmischung.

#### Beispiel 5

Modifiziertes Alkylbenzolsulfonat, hergestellt über eine Kohlenwasserstoffeinspeisung in Form von, aus einer hoch-paraffinischen Erdölquelle geschnittenem Petroleum; Trennung über gepropften nicht-sauerem Zeolith; Dehydrierung unter Verwendung eines DeH9-Katalysators; Alkylierung über H-Mordenit; Sulfonierung unter Verwendung von Chlorsulfonsäure; und Neutralisation.

**[0159]** Ein Düsenkraftstoff/Petroleum-Schnitt wird aus einem niedrigviskosen Rohöl, z. B. Brent light, entnommen. Dieser wird kontinuierlich zu einer konventionell konstruierten adsorptiven Trenneinheit geleitet, z. B. von der Art einer MOLEX<sup>®</sup>-Einheit, die sich jedoch durch eine Beladung mit in Übereinstimmung mit US-A 5,326,928 hergestellten gepropften Zeolith unterscheidet. Die Einheit arbeitet unter Bedingungen, welche einer konventionell beschickten MOLEX<sup>®</sup>-Einheit ähnlich sind. Das Raffinat aus dieser Einheit wird ausgeschieden und das Adsorbat wird kontinuierlich zu einer Dehydrierungseinheit eines kommerziellen LAB-Standardverfahrens geleitet, welches von der UOP Corp. (PACOL<sup>®</sup>-Verfahren) geliefert und mit einem für die UOP Corp. geschützten LAB-Standard-Dehydrierungskatalysator DeH 9 Katalysator beladen ist. Nach der Dehydrierung unter konventionellen Verfahrensbedingungen der LAB-Herstellung, werden die Kohlenwasserstoffe kontinuierlich zu einer Alkylierungseinheit geleitet, welche mit H-Mordenit (ZEOCAT FM 8/25) beladen ist, im Übrigen aber konventionell ist, wo die Alkylierung bei einer Temperatur von 200 °C kontinuierlich erfolgt mit Austrag bei Erreichen einer Umwandlung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe von mindestens 90%. Die in der vorangehenden Stufe hergestellte modifizierte Alkylbenzolzsmischung wird unter Verwendung von Schwefeltrioxid als Sulfonierungsmittel chargenweise oder kontinuierliche sulfoniert. Einzelheiten zur Sulfonierung unter Verwendung einer geeigneten Luft/Schwefeltrioxid-Mischung finden sich in US-A 3,427,342, Chemithon. Das modifizierte Alkylbenzolsulfonsäureprodukt der vorangehenden Stufe wird mit Natriumhydroxid neutralisiert und liefert eine modifizierte Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalzmischung.

#### Beispiel 6

##### Reinigungsmittelzusammensetzung

**[0160]** 10 Gew.-% modifiziertes Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalzprodukt irgendeines der vorangehenden Verfahrensbeispiele wird mit 90 Gew.-% agglomeriertem Kompaktwäscheschwammittelgranalien kombiniert.

#### Beispiel 7

##### Reinigungsmittelzusammensetzungen

**[0161]** Bei diesem Beispiel wird die folgende Abkürzung für das modifizierte Alkylbenzolsulfonat in der Natriumsalzform oder Kaliumsalzform verwendet, hergestellt nach irgendeinem der vorangehenden Verfahrensbeispiele: MAS.

**[0162]** Die folgenden Abkürzungen werden für Reinigungsmittelzusatzmaterialien verwendet:

Amylase	Amylolytisches Enzym, 60 KNU/g, NOVO, Termamyl® 60T
APA	C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> -Amidopropyldimethylamin
Bicarbonat	Natriumbicarbonat, wasserfrei, 400 µm–1200 µm
Borax	Na-Tetraboratdecahydrat
Aufheller 1	Dinatrium-4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl
Aufheller 2	Dinatrium-4,4'-bis(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-yl)-Aminostilben-2,2'-disulfonat
C45AS	lineares C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> -Alkylsulfat, Na-Salz
CaCl <sub>2</sub>	Calciumchlorid
Carbonat	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> wasserfrei, 200 µm–900 µm
Cellulase	Cellulolytisches Enzym, 1000 CEVU/g, NOVO, Carezyme®
Citrat	Trinatriumcitratdihydrat, 86,4%, 425 µm–850 µm
Citronensäure	Citronensäure, wasserfrei
CMC	Natriumcarboxymethylcellulose
CxyAS	C <sub>1x</sub> -C <sub>1y</sub> -Alkylsulfat, Na-Salz oder anderes Salz, sofern spezifiziert
CxyEz	verzweigtes primäres C <sub>1x</sub> -C <sub>1y</sub> -Alkoholethoxylat (z mittlere Ethylenoxidmolzahl)
CxyEzS	C <sub>1x</sub> -C <sub>1y</sub> Alkylethoxylatsulfat, Na- Salz (z mittlere Ethylenoxidmolzahl; andere Salze, sofern spezifiziert)
CxyFA	C <sub>1x</sub> C <sub>1y</sub> -Fettsäure
Diamin	Alkyldiamin, z. B. 1,3-Propandiamin, Dytek EP, Dytek A (Dupont)

Dimethicon	49(Kautschuk)/60(Fluid) Gew.-%, Abmischung von SE-76 Dimethincon-Kautschuk (G.E. Silicones Div.)/Dimethicon Fluid mit Viskosität von 350 cSt
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
DTPMP	Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat) Monsanto (Dequest 2060)
Endolase	Endoglucanase, Aktivität 3000 CEVT/g, NOVO
EtOH	Ethanol
Fettsäure (C12/14)	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettsäure
Fettsäure (RPS)	Rapssamenfettsäure
Fettsäure (TPK)	getoppte Palmkerfettsäure
HEDP	1,1-Hydroxyethandiphosphonsäure
Isofol 16	C <sub>16</sub> (mittel)Guerbet Alkohole (Condea)
LAS	Lineares Alkylbenzolsulfonat (C = 11,8, Na- oder K-Salz)
Lipase	Lipolytisches Enzym, 100 kLU/g, NOVO, Lipolase®
LMFAA	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkyl-N-Methylglucamid
MA/AA	1:4-Copolymer Malein/Acrylsäure, Na-Salz, mittl MG 70.000
MBAE <sub>x</sub>	Mittelkettiges verzweigtes primäres Alkylethoxylat (durchschnittlicher Gesamtkohlenstoff = x; mittlerer EO = 8)
MBAE <sub>x</sub> S <sub>z</sub>	Mittelkettiges verzweigtes primäres Alkylethoxylatsulfat, Na-Salz (mittlerer Gesamtkohlenstoff = z; mittlere EO = x)
MBAS <sub>x</sub>	Mittelkettiges verzweigtes primäres Alkylsulfat, Na-Salz (mittlerer Gesamtkohlenstoff = x)
MEA	Monoethanolamin
MES	Alkylmethylestersulfonat, Na-Salz
MgCl <sub>2</sub>	Magnesiumchlorid
MnCAT	Makrocyclischer Mangan-Bleichkatalysator, wie in EP-A 0 544 440 oder verwende vorzugsweise [Mn(Bcyclam)Cl <sub>2</sub> ] worin Bcyclam = 5,12-Dimethyl-1,5,8,12-Tetraza-bicyclo[6.6.2]hexadecan oder ein vergleichbarer gebrückter Tetra-azamakrocyclus ist
NaDCC	Natriumdichlorisocyanurat
NaOH	Natriumhydroxid
NaPS	Paraffinsulfonat, Na-Salz
NaSKS-6	Kristallines Schichtsilicat mit der Formel δ-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
NaTS	Natriumtoluolsulfonat
NOBS	Nonanoyloxybenzolsulfonat, Natriumsalz
LOBS	C <sub>12</sub> -Oxybenzolsulfonat, Natriumsalz

PAA	Polyacrylsäure (MG = 4500)
PAE	Ethoxyliertes Tetraethylenpentamin
PAEC	Methyl-quaterniertes ethoxyliertes Dihexylentriamin
PBI	Wasserfreies Natriumperboratbleichmittel mit der nominalen Formel $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
PEG	Polyethylenglykol (MG = 4600)
Percarbonat	Natriumpercarbonat der nominalen Formel $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
PG	Propandiol
Photobleichmittel	Sulfoniertes Zink-Phthalocyanin, eingekapselt in Dextrinlöslichem Polymer
PIE	Ethoxyliertes Polyethylenimin
Protease	Proteolytisches Enzym, 4 KNPU/g, NOVO, Savinase®
QAS	$\text{R}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_x((\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y\text{H})_z$ mit $\text{R}_2 = \text{C}_8\text{-C}_{18}$ , $x + z = 3$ , $x = 0$ bis 3, $y = 1$ bis 15
SAS	Sekundäres Alkylsulfat, Na-Salz
Silicat	Natriumsilicat, amorph ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis = 2,0)
Siliconantischaum	Polydimethylsiloxan-Schaumregler + Siloxan-Oxyalkyl-Copolymer als Dispergierungsmittel, Verhältnis von Schaumregler:Dispergierungsmittel = 10:1 bis 100:1
SRP 1	Sulfobenzoyl-endgekappte Ester mit Oxyethylenoxy- und Terephthaloyl-Grundgerüst
SRP 2	Sulfoniertes ethoxyliertes Terephthalatpolymer
SRP 3	Methyl-gekapptes ethoxyliertes Terephthalatpolymer
STPP	Natriumtripolyphosphat, wasserfrei
Sulfat	Natriumsulfat, wasserfrei
TAED	Tetraacetylendiamin
TFA	$\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-N-methylglucamid
Zeolith A	Hydratisiertes Natriumaluminiumsilicat $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ , 0,1–10 $\mu\text{m}$
Zeolith MAP	Zeolith (Maximum Aluminium P) Detergensqualität (Crosfield)

**[0163]** Das Beispiel veranschaulicht die vorliegende Erfindung, soll deren Umfang jedoch nicht einschränken oder anderweitig definieren. Alle verwendeten Anteile, Prozente und Verhältnisse sind in Gewichtsprozent ausgedrückt, sofern nichts anderes angegeben. Die folgenden Wäschewaschzusammensetzungen A bis F wurden in Übereinstimmung mit der Erfindung hergestellt.

	A	B	C	D	E	F
MAS	22	16,5	11	1 - 5,5	10 - 25	5- 35
Beliebige Kombination aus C45 AS C45E1S LAS C <sub>16</sub> -SAS C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -NaPS C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub> -MES MBAE2S15,5	0	1 - 5,5	11	16,5	0 - 5	0 - 10
QAS	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 4	0
C23E6,5 oder C45E7	1,5	1,5	1,5	1,5	0 - 4	0 - 4
Zeolith A	27,8	0	27,8	27,8	20 - 30	0
Zeolith MAP	0	27,8	0	0	0	0
Na-Tripolyphosphat	0	0	0	0	0	5 - 40
PAA	2,3	2,3	2,3	2,3	0 - 5	0 - 5
Carbonat	27,3	27,3	27,3	27,3	20 - 30	0 - 30
Silicat	0,6	0,6	0,6	0,6	0 - 2	0 - 6
PB1	1,0	1,0	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 20
NOBS	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0,1	0,5 - 3	0 - 5
LOBS	0	0	0 - 3	0	0	0
TAED	0	0	0	2	0	0 - 5
Mn-Kat.	0	0	0	0	2 ppm	0 - 1
Protease	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 1
Cellulase	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,5	0 - 1
Amylase	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 1	0 - 1
SRP 1 oder SRP 2	0,4	0,4	0,4	0,4	0 - 1	0 - 5
Aufheller 1 oder 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0 - 0,3	0 - 5
PEG	1,6	1,6	1,6	1,6	0 - 2	0 - 3
Silicon-Antischaum	0,42	0,42	0,42	0,42	0 - 0,5	0 - 1
Sulfat, Wasser, Minder- mengen	ad 100%	ad 100%	ad 100%	ad 100%	ad 100%	ad 100%
Dichte (g/l)	400 - 700	600 - 700	600 - 700	600 - 700	600 - 700	450 - 750

Beispiel 8

## Reinigungsmittelzusammensetzungen

**[0164]** Die nachstehenden flüssigen Wäschewaschmittelzusammensetzungen A bis E wurden in Übereinstimmung mit der Erfindung hergestellt. Die Abkürzungen entsprechen denjenigen in den vorangehenden Beispielen.

	A	B	C	D	E
MAS	1 - 7	7 - 12	12 - 17	17 - 22	1 - 35
Beliebige Kombination aus C25 AExS*Na (x = 1,8 - 2,5) MBAE1,8S15,5 MBAS15,5 C25-AS (linear bis hoch 2- alkyl) C14-C17-NaPS C12-C16-SAS C18-1,4-disulfat LAS C12-C16-MES	15 - 21	10 - 15	5 - 10	0 - 5	0 - 25
LMFAA	0 - 3,5	0 - 3,5	0 - 3,5	0 - 3,5	0 - 8
C23E9 oder C23E6,5	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 8
APA	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 2
Citronensäure	5	5	5	5	0 - 8
Fettsäure (TPK oder C12/C14)	2	2	2	2	0 - 14
EtOH	4	4	4	4	0 - 8
PG	6	6	6	6	0 - 10
MEA	1	1	1	1	0 - 3
NaOH	3	3	3	3	0 - 7
Na TS	2,3	2,3	2,3	2,2	0 - 4
Na-Formiat	0,1	0,1	0,1	0,1	0 - 1
Borax	2,5	2,5	2,5	2,5	0 - 5
Protease	0,9	0,9	0,9	0,9	0 - 1,3
Lipase	0,06	0,06	0,06	0,06	0 - 0,3
Amylase	0,15	0,15	0,15	0,15	0 - 0,4
Cellulase	0,05	0,05	0,05	0,05	0 - 0,2
PAE	0 - 0,6	0 - 0,6	0 - 0,6	0 - 0,6	0 - 2,5
PIE	1,2	1,2	1,2	1,2	0 - 2,5
PAEC	0 - 0,4	0 - 0,4	0 - 0,4	0 - 0,4	0 - 2

SRP 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0 - 0,5
Aufheller 1 oder 2	0,15	0,15	0,15	0,15	0 - 0,5
Silicon-Antischaum	0,12	0,12	0,12	0,12	0 - 0,3
Gebranntes Siliciumdioxid	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0-0,003
Duftstoff	0,3	0,3	0,3	0,3	0 - 0,6
Farbstoff	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0-0,003
Feuchte/Minder Mengen	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Produkt pH (10% in DI- Wasser)	7,7	7,7	7,7	7,7	6 - 9,5

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Alkylbenzolsulfonat-Tensids, umfassend:

(a) eine Stufe des mindestens teilweisen Trennens einer Kohlenwasserstoffeinspeisung, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus olefinischen Einspeisungen, paraffinischen Einspeisungen und Mischungen hiervon, wobei die Einspeisung verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen umfasst, in – mindestens einen an acyclischen Kohlenwasserstoffen angereicherten Strom und mindestens einen Ausscheidestrom,

wobei die Stufe (a) umfasst:

– Vorsehen der Kohlenwasserstoffeinspeisung; und

– mindestens einen Schritt, gewählt aus

– adsorptive Trennung unter Verwendung poröser Medien;

– Klathratisierung unter Verwendung einer Klathratisierungsverbindung, gewählt aus Harnstoff, Thioharnstoff und alternativen Klathratisierungsamiden; und

– Kombinationen hiervon;

wobei bei der Stufe (a) absorptive Trennmittel des Typs simuliertes Bewegtbett verwendet werden, welche beides umfassen aus:

– mindestens einem Bett, das die porösen Medien oder die Klathratisierungsverbindung hält; und

– einer Vorrichtung für die Simulierbewegung der porösen Medien oder der Klathratisierungsverbindung im Gegenstrom zu einem Kohlenwasserstoffstrom in dem mindestens einen Bett;

(b) wenn die Kohlenwasserstoffeinspeisung weniger als 5% Olefine umfasst, mindestens teilweise Dehydrieren des an acyclischen Kohlenwasserstoffen angereicherten Stroms aus Stufe (a); und

(c) Umsetzen des an acyclischen Kohlenwasserstoffen angereicherten Stroms aus Stufe (a) oder wenn Schritt (b) vorhanden ist, des an acyclischen Kohlenwasserstoffen angereicherten Stroms aus Stufe (a), gefolgt von Schritt (b), mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff, gewählt aus Benzol, Toluol und Mischungen hiervon, in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus mindestens teilweise sauren Mordeniten und mindestens teilweise saurem Zeolith-beta,

(d) Sulfonieren des Produkts aus Stufe (c)

und **dadurch gekennzeichnet**, dass

der mindestens eine an acyclischen Kohlenwasserstoffen angereicherte Strom einen an Verzweigungen angereicherten Strom umfasst mit einem Gehalt an Monomethyl-verzweigten C<sub>8-20</sub>-Paraffinen und wahlweise Olefinen und nicht-geminalen Dimethyl-verzweigten C<sub>8-20</sub>-Paraffinen und wahlweise Olefinen, der mindestens das Doppelte des Gehalts dieser Paraffine und wahlweise Olefine in der Kohlenwasserstoffeinspeisung beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der mindestens eine an acyclischen Kohlenwasserstoffen angereicherte Strom einen an Verzweigungen angereicherten Strom umfasst mit einem Gehalt an Monomethyl-verzweigten C<sub>8-20</sub>-Paraffinen und wahlweise Olefinen und nicht-geminalen Dimethyl-verzweigten C<sub>8-20</sub>-Paraffinen und wahlweise Olefinen, der mindestens das Vierfache des Gehalts dieser Paraffine und wahlweise Olefine in der Kohlenwasserstoffeinspeisung beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei der an Verzweigungen angereicherte Strom mindestens 85% gesättigte acyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Kohlenstoffgehalt an C<sub>8-20</sub> und mindestens 10% Paraffine mit Methylverzweigungen umfasst, wobei die Methylverzweigungen so in den Paraffinen verteilt sind, dass jedes Paraffinmolekül 0 bis nicht mehr als 3 der Methylverzweigungen aufweist, und wobei die Verzweigungen innerhalb der Paraffine bis zu einem Ausmaß positioniert sind, dass mindestens 90% der Verzweigungen Positionen besitzen, die von denen verschieden sind, welche gem-Dimethyl- und/oder quaternäre Einheiten bilden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der an Verzweigungen angereicherte Strom mindestens 85% gesättigte acyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Kohlenstoffgehalt an C<sub>8-20</sub> und mindestens 30% Paraffine mit Methylverzweigungen umfasst.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei mindestens eine der folgenden Anforderungen erfüllt wird: die Mittel der Stufe (a) umfassen eine, zwei oder mehrere der Vorrichtungen und mindestens zwei des mindestens einen Bettes, wobei mindestens eines des mindestens einen Bettes die porösen Medien umfasst, unterschiedlich bezüglich den Gehalten eines anderen des mindestens einen Bettes durch eine erhöhte Kapazität, Methyl-verzweigte acyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe zurück zu halten; und der Schritt (c) besitzt eine Innen-Isomerenselektivität von 0 bis 40.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei mindestens eines des mindes-

tens einen Bettes poröse Medien umfasst, die für die Herstellung linearer Alkylbenzole herkömmlich sind; wobei das mindestens ein Bett in einer Weise in das Verfahren eingeschlossen ist, die konsistent ist mit der mindestens teilweisen Erhöhung des Anteils Methyl-verzweigter acyclischer aliphatischer Kohlenwasserstoffe in Strömen, welche den Schritt (c) des Verfahrens passieren, und mindestens teilweisen Verringerung des Anteils an linearen acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die den Schritt (c) des Verfahrens passieren, wobei die linearen acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffe mindestens teilweise in der Stufe (a) als Ausfluss entfernt werden.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die adsorptiven Trennungsmittel vom Typ des simulierten Bewegungsbettes in der Stufe (a) umfassen  
 – eine der Vorrichtungen, vorausgesetzt, die Vorrichtung ist in der Lage Bewegung der porösen Medien zu simulieren in mindestens zwei unabhängigen des mindestens einen Bettes; oder  
 – mindestens zwei der Vorrichtungen.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei zwei des mindestens einen Bettes vorliegen, wobei jedes einen verschiedenen Vertreter der porösen Medien umfasst, wobei jedes des mindestens einen Bettes durch eine der Vorrichtungen reguliert wird und jede der Vorrichtungen ein Minimum an acht Öffnungen aufweist zur Erzielung einer simulierten Bewegung der porösen Medien in dem mindestens einen Bett.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der an Linearem angereicherte Strom in der Stufe (a) vorliegt und die Stufe (a) umfasst:  
 (a-i) adsorptive Trennung der Kohlenwasserstoffeinspeisung in den an Linearem angereicherten Strom und einen an Verzweigungen angereicherten Zwischen-Strom und Ausscheidung des an Linearem angereicherten Stroms mittels einem der adsorptiven Trennungsmittel vom Typ simuliertes Bewegungsbett; gefolgt von  
 (a-ii) adsorptive Trennung des an Verzweigungen angereicherten Zwischen-Stroms in den an Verzweigungen angereicherten Strom, umfassend einen erhöhten Anteil an verzweigten acyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen relativ zu dem an Verzweigungen angereicherten Zwischen-Strom, und wobei der Ausscheidungsstrom mindestens einen erhöhten Anteil an cyclischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen relativ zu dem an Verzweigungen angereicherten Strom umfasst, mittels eines anderen der adsorptiven Trennungsmittel vom Typ simuliertes Bewegungsbett.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Alkylierungskatalysator mindestens teilweise dealuminiert ist.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Kohlenwasserstoffeinspeisung mindestens 10% Methyl-verzweigte Paraffine mit einem Molekulargewicht von mindestens 128 und nicht mehr als 282 umfasst; wobei das Verfahren den Schritt (b) umfasst.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Kohlenwasserstoffeinspeisung mindestens 10% Methyl-verzweigte Olefine mit einem Molekulargewicht von mindestens 126 und nicht mehr als 280 umfasst.

13. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial ein Raffinat einer adsorptiven Trennung oder ein Ausfluss ist, abgeleitet von einem Herstellungsverfahren für lineares Alkylbenzol.

14. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, mit dem zusätzlichen Schritt von (e) Neutralisieren des Produkts aus dem Schritt (d).

15. Verfahren nach Anspruch 14 mit dem zusätzlichen Schritt von (f) Mischen des Produkts aus den Schritten (d) oder (e) mit einem oder mehreren Reinigungsprodukt-Zusatzmaterialien; wodurch ein Reinigungsprodukt gebildet wird.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1–14, wobei vor dem Sulfonierungsschritt (d) modifiziertes Alkylbenzol, das das Produkt aus dem Schritt (c) ist, mit einem linearen Alkylbenzol vermischt wird.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1–14, wobei in jedem beliebigen Schritt nach Schritt (d) modifiziertes Alkylbenzolsulfonat, das das Produkt aus dem Schritt (d) ist, mit einem linearen Alkylbenzol-

sulfonat gemischt wird.

Es folgen 8 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

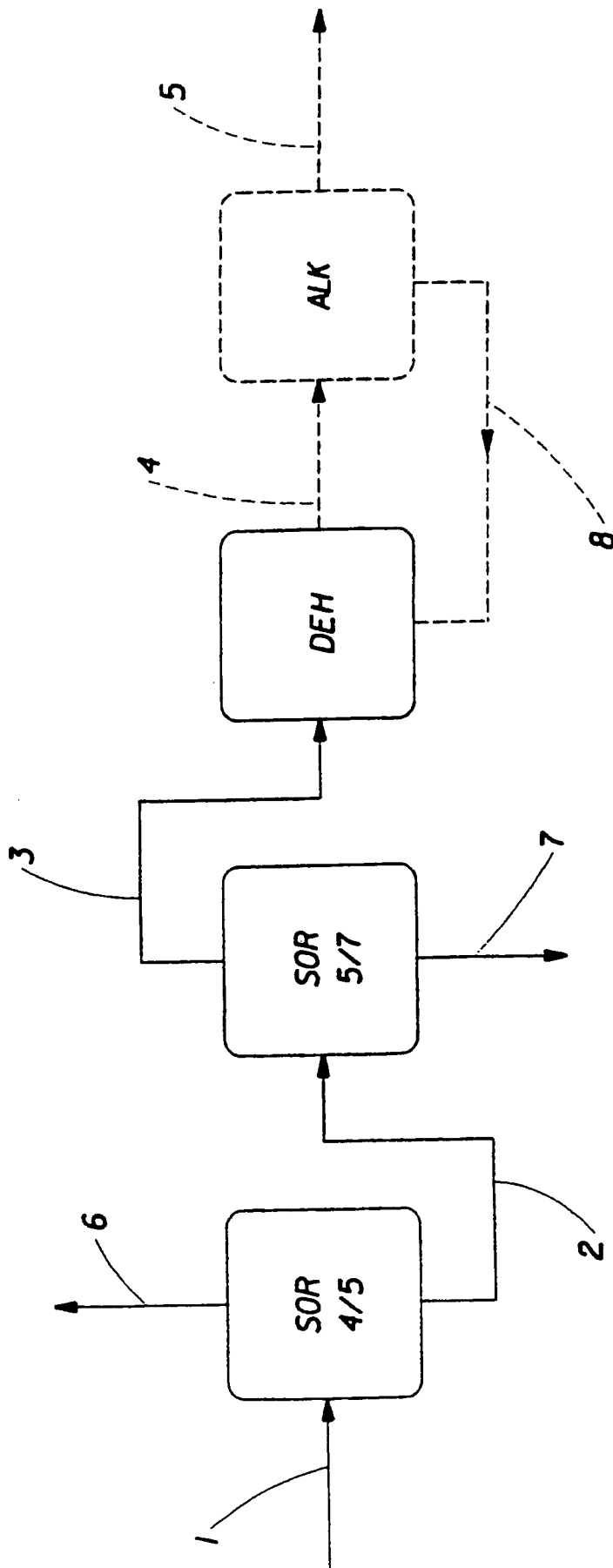


Fig. 1

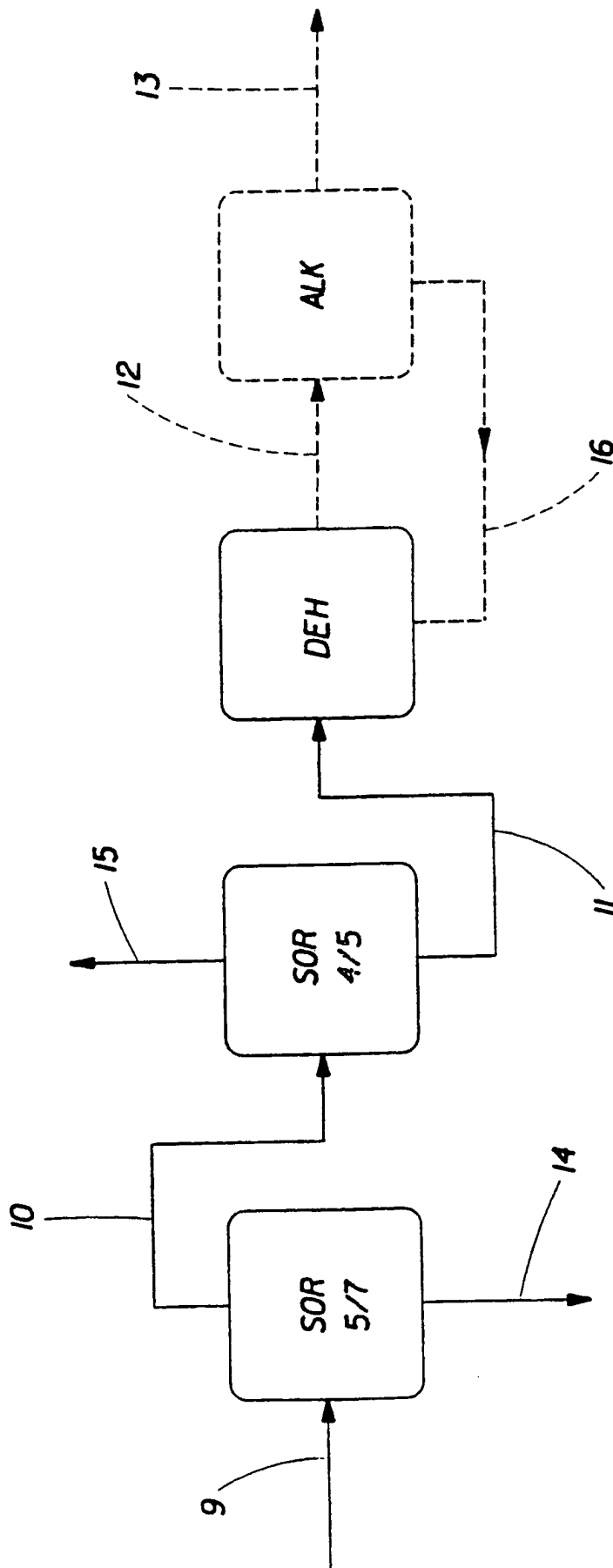


Fig. 2

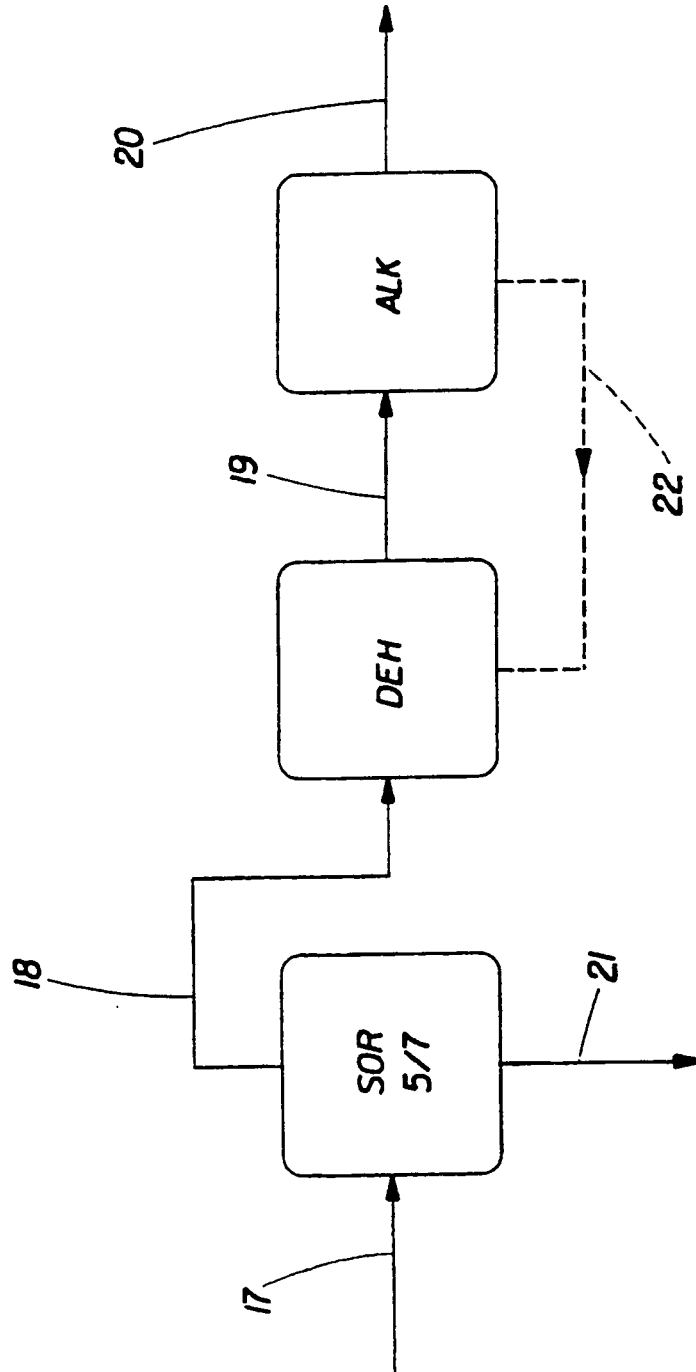


Fig. 3

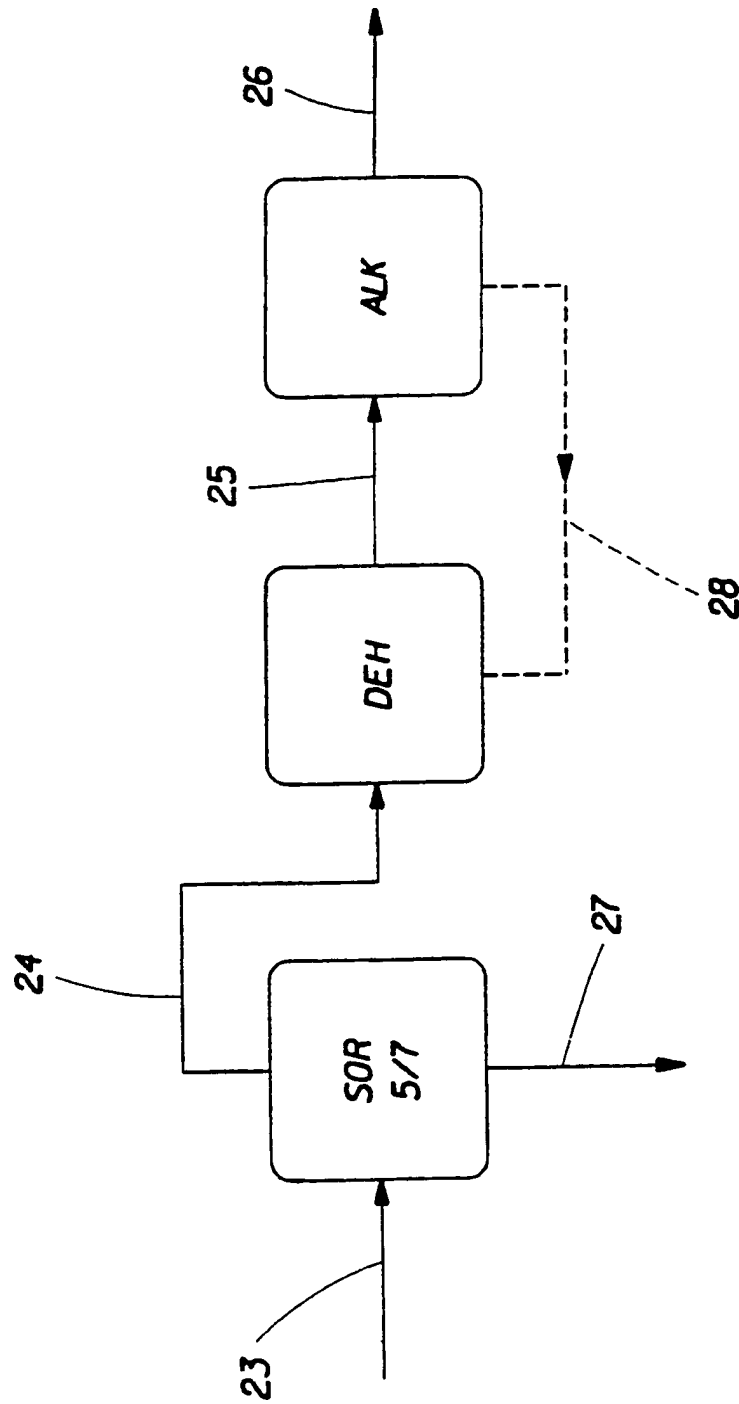


Fig. 4

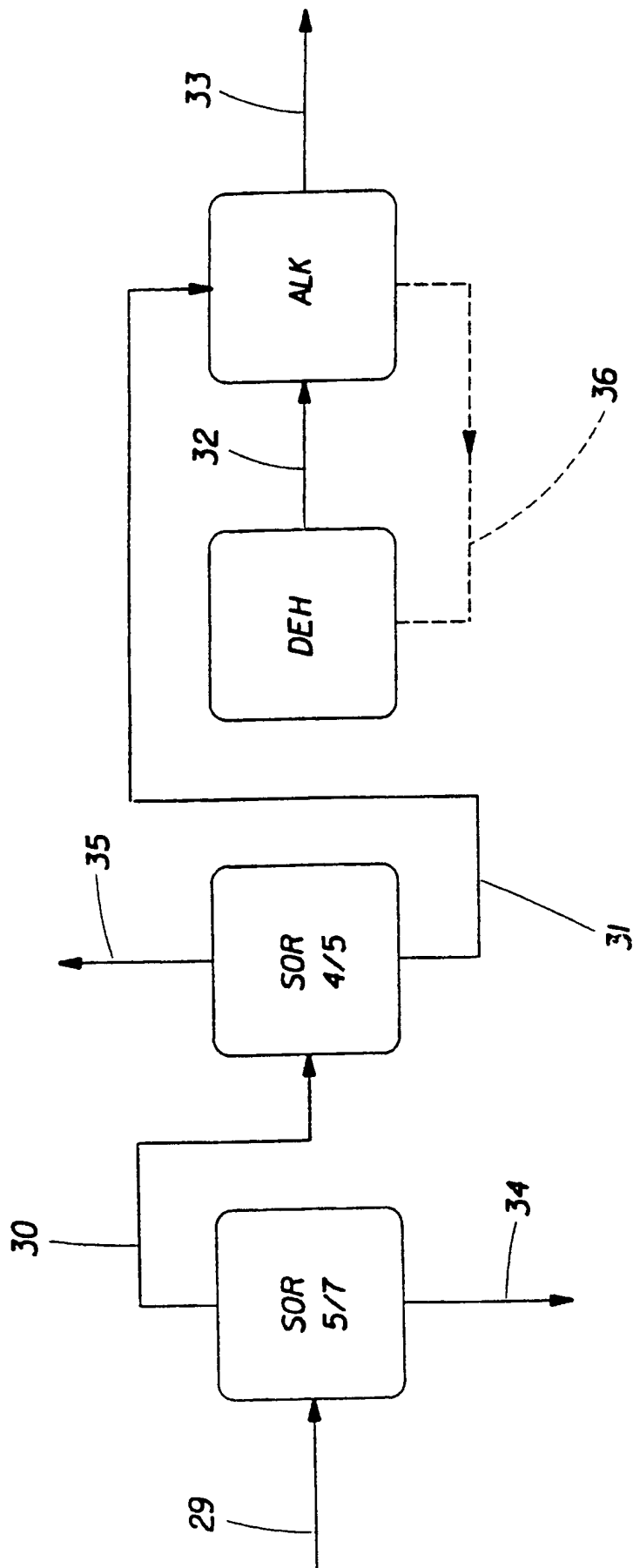


Fig. 5

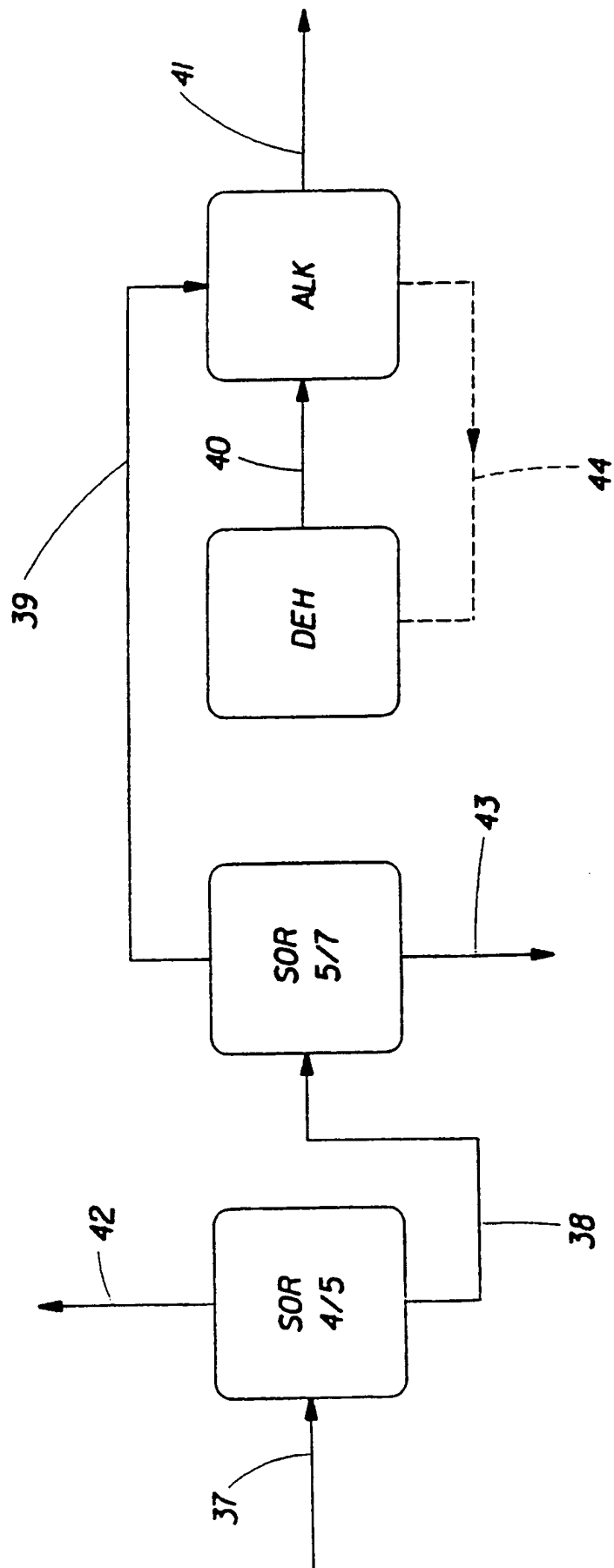


Fig. 6

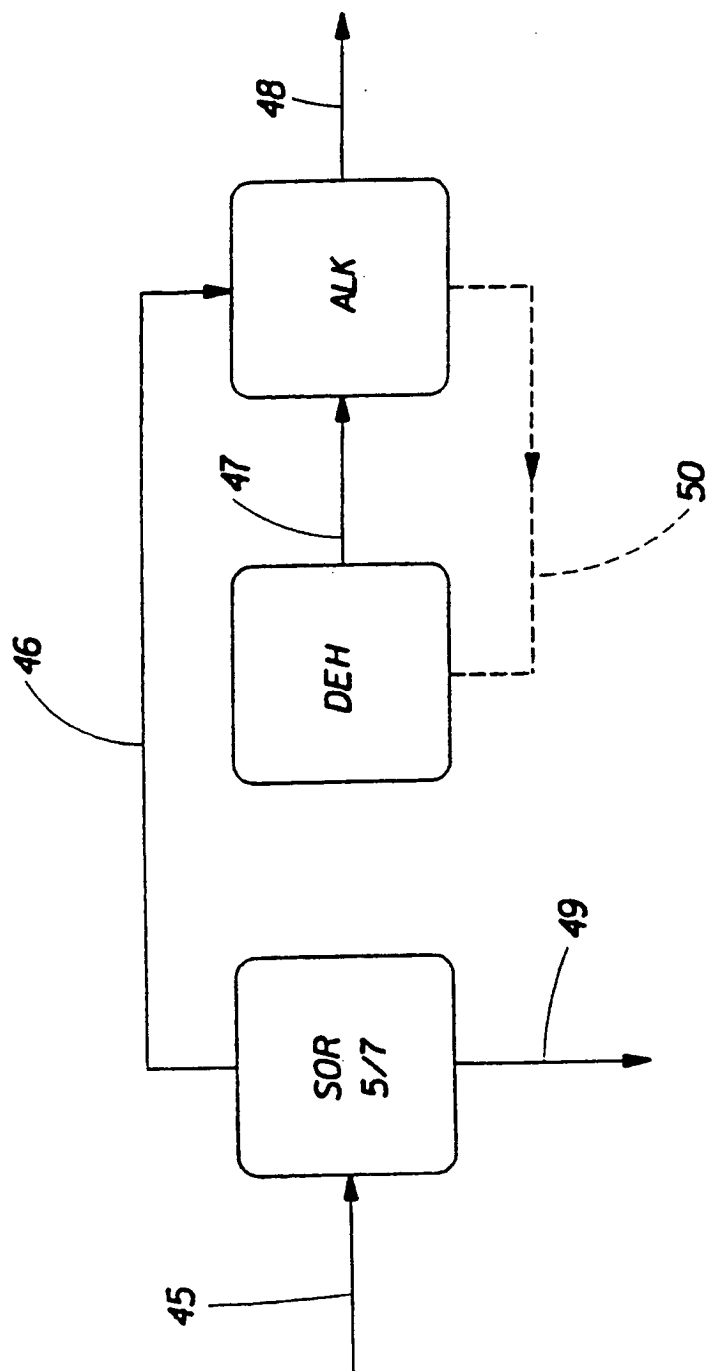


Fig. 7

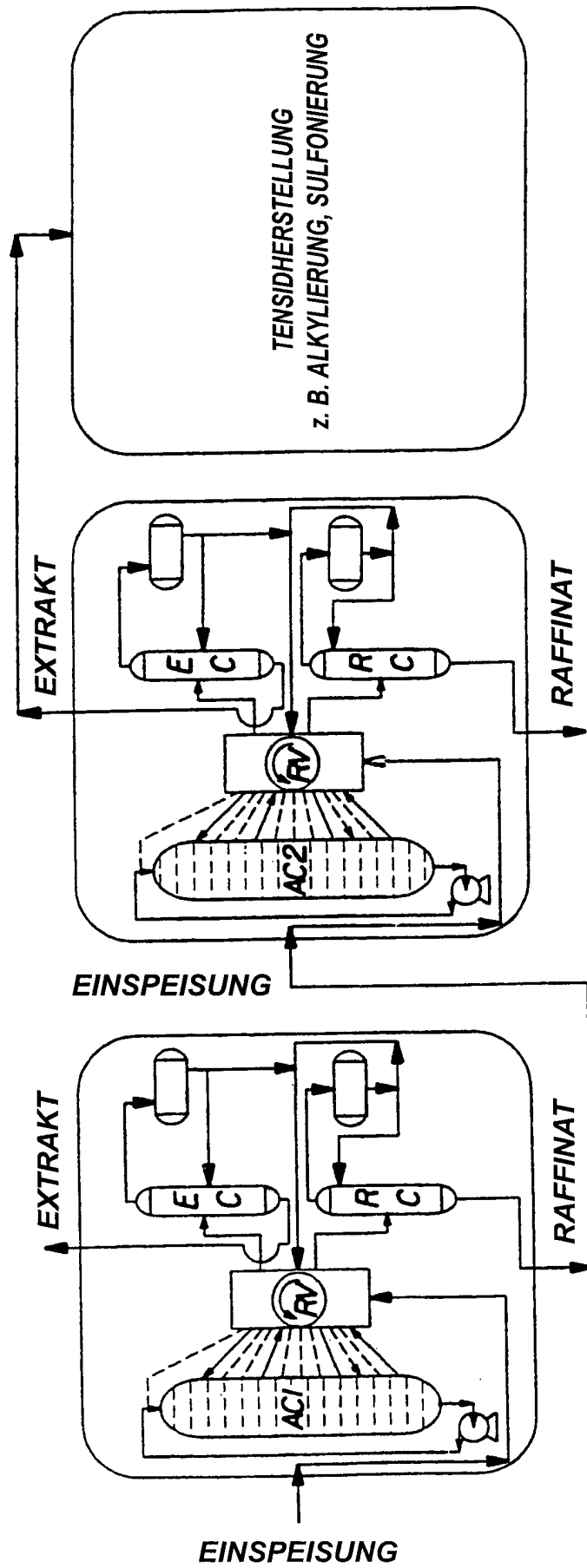


Fig. 8