



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104053644 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201280067014. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 12. 21

C07C 303/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 309/20 (2006. 01)

11195469. 9 2011. 12. 23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/076804 2012. 12. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/093075 EN 2013. 06. 27

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 J·R·巴恩斯 H·迪尔克兹瓦格尔

R·莫恩伊 J·R·斯米特

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

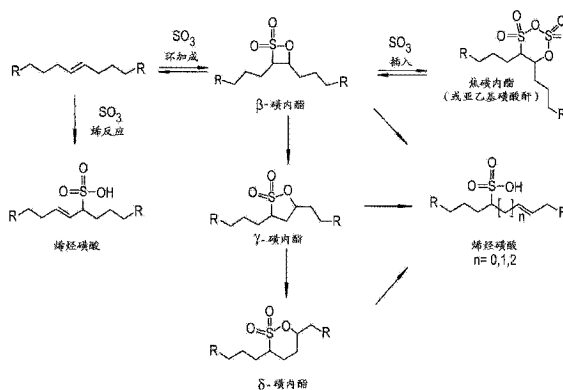
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

用于制备内烯烃磺酸盐的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备内烯烃磺酸盐的方法,所述方法包括将内烯烃磺化为磺化的内烯烃,然后使磺化的内烯烃与含碱溶液接触,其中内烯烃与碱的溶剂的摩尔比为高于0.06。另外,本发明涉及一种可通过所述方法获得的内烯烃磺酸盐。



1. 制备内烯烃磺酸盐的方法,所述方法包括使内烯烃磺化为磺化的内烯烃,然后使磺化的内烯烃与含碱溶液接触,其中所述内烯烃与所述碱的溶剂的摩尔比高于 0.06。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述内烯烃与所述碱的溶剂的摩尔比为从高于 0.06 至 2,更优选 0.07 至 1,最优选 0.08 至 0.50。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述方法的所述内烯烃磺酸盐产物的活性物质含量为 40 至 90 重量%,更优选 50 至 85 重量%,最优选 55 至 85 重量%。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述内烯烃具有 5 至 40、合适地 10 至 35、更合适地 15 至 30、最合适地 18 至 24 的平均碳数。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法连续地进行。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述碱为水溶性碱并且所述碱的所述溶剂为水。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述水溶性碱选自碱金属离子如钠或钾或者碱土金属离子或者铵离子的氢氧化物、碳酸盐和碳酸氢盐,以及胺化合物。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述水溶性碱为氢氧化钠。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中使磺化的内烯烃与所述含碱溶液接触的温度为 0 至 250°C。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在使磺化的内烯烃与所述含碱溶液接触的步骤中加入非离子型表面活性剂。
11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述非离子型表面活性剂为具有脂族基团的醇的烷氧基化物。
12. 内烯烃磺酸盐,所述内烯烃磺酸盐可通过根据前述权利要求中任一项所述的方法获得。

用于制备内烯烃磺酸盐的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备内烯烃磺酸盐的方法,并涉及一种可通过所述方法获得的内烯烃磺酸盐。

背景技术

[0002] 已知内烯烃磺酸盐(IOS)作为用于包括化学三次采油(cEOR)在内的多种应用的表面活性剂。

[0003] 另外,已知由 α -烯烃和内烯烃通过磺化所述烯烃、然后中和并水解含磺化烯烃的中间体混合物来制备烯烃磺酸盐,所述中间体混合物包含待转化为所期望的磺酸盐的烯烃磺酸和磺内酯。所述中和步骤和随后的水解步骤二者均包括使磺化烯烃与含碱溶液例如含NaOH的水溶液接触。水解步骤通常在比中和步骤中的温度高的温度下进行,并且目标在于完成所述碱与磺化烯烃的反应,参见例如Adami,“The Production of α -Olefin Sulfonate by SO_3 Sulfonation”, 5.3.1节,第102-109页,Handbook of Detergents, Part F: Production, CRC Press, 2009。

[0004] 另外,EP0351928A1公开了用于制备内烯烃磺酸盐的方法,其包括使具有8至26个碳原子的内烯烃与磺化剂以1:1至1.25:1的磺化剂与内烯烃摩尔比在膜反应器中反应,同时用温度不超过35°C的冷却措施冷却所述反应器,并且使来自磺化步骤的反应产物中和和水解。

[0005] 更特别地,EP0351928A1的实施例14公开了中和步骤,其中在30°C下、在约20分钟的停留时间下以及在26-31重量%的活性物质含量下连续中和来自前述磺化步骤的磺化 C_{15-19} 内烯烃。在开始连续中和后,等候至少1小时后取样并且将此类样品在160°C下水解1小时。

[0006] 来自所述实施例14的所述含经中和和水解的内烯烃磺酸盐产物的样品含6.7重量%的“游离油”,其中的部分(约2重量%)由石蜡构成。在EP0351928A1的实施例中,游离油含量基于活性物质的量计算。另外,“游离油”在其中定义为“内烯烃磺酸盐的水-醇溶液中的石油醚可提取的材料”。因此,关于内烯烃磺酸盐,“游离油”可包含内烯烃磺酸盐产物中可能存在的任何非离子型有机化合物。

[0007] 内烯烃磺酸盐产物中的“游离油”中的此类非离子型化合物可为尚未转化为烯烃磺酸或磺内酯的未反应的内烯烃。另外,此类非离子型化合物可为由磺内酯向内烯烃和 SO_3 的逆反应形成的内烯烃。还另外,此类非离子型化合物可为尚未转化为磺酸盐的磺内酯。其它的非离子型化合物可为磺酸酯和由此类磺酸酯通过皂化形成的仲醇。

[0008] 此外,内烯烃磺酸盐产物可含有不能参与磺化和中和反应的非离子型化合物。例如,内烯烃进料中存在的(非烯烃)石蜡不能被磺化并因此最终在内烯烃磺酸盐产物中作为非离子型化合物。

[0009] 通常,期望制备具有相对低游离油含量、更特别地具有相对低的内烯烃和/或磺内酯含量的内烯烃磺酸盐。因为这样的相对低含量意味着磺化和中和反应已完成到较高的

程度,从而较少地浪费有价值的起始材料并回收更多的所期望的磺酸盐。除此之外,从其对于去污力、发泡、颜色、气味及其它物理和化学性质的影响的角度出发,游离油代表内烯烃磺酸盐产物中特别令人讨厌的杂质。存在已知方法用于在中和和水解后从最终的内烯烃磺酸盐产物移除游离油。一种特别的方法在例如 US4579690 中公开。然而,此类在中和和水解后移除游离油的附加步骤是麻烦且费时的。因此,期望以使得内烯烃磺酸盐产物自身已经具有相对低游离油含量从而避免从其移除游离油的需要的方式制备内烯烃磺酸盐。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供用于制备内烯烃磺酸盐的方法,其中所获得的内烯烃磺酸盐产物具有相对低的游离油含量,更特别地相对低的内烯烃和 / 或磺内酯含量。

发明内容

[0011] 令人惊奇的是,据发现,具有相对低游离油含量、更特别地相对低的未反应内烯烃含量的内烯烃磺酸盐可在包括使磺化的内烯烃与含碱溶液接触的方法中获得,其中内烯烃与碱的溶剂的摩尔比为高于 0.06。

[0012] 相应地,本发明涉及用于制备内烯烃磺酸盐的方法,所述方法包括使内烯烃磺化为磺化的内烯烃,然后使磺化的内烯烃与含碱溶液接触,其中内烯烃与碱的溶剂的摩尔比为高于 0.06。

[0013] 另外,本发明涉及可通过所述方法获得的内烯烃磺酸盐。

附图说明

[0014] 图 1A 示意了磺化过程中内烯烃与三氧化硫(磺化剂)的反应。

[0015] 图 1B 示意了随后的中和和水解过程以形成内烯烃磺酸盐。

具体实施方式

[0016] 在本发明中,在使内烯烃磺化为磺化的内烯烃后,使后者与含碱溶液接触,其中内烯烃与碱的溶剂的摩尔比为高于 0.06。

[0017] 内烯烃与碱的溶剂的此类相对高的摩尔比导致了本发明的方法的内烯烃磺酸盐产物具有相对高的活性物质含量,因为后者产物中存在较少的溶剂。

[0018] 通常认为,关于表面活性剂,“活性物质”包含表面活性剂化合物自身。也就是说,在含有内烯烃磺酸盐表面活性剂的组合物的情况下,如在本发明中,阴离子型内烯烃磺酸盐化合物构成该组合物的“活性物质”。此类组合物的非活性物质组分是例如如上所述的“游离油”化合物、过量的碱(例如,NaOH)、碱的溶剂(例如,水)和无机盐(例如,Na₂SO₄)。在本说明书中,在如下文进一步讨论的添加非离子型表面活性剂作为工艺助剂的情况下,此类非离子型表面活性剂因此不被视为“活性物质”的部分。

[0019] 在磺化步骤后,一旦与含碱溶液接触,活性物质含量即增大。内烯烃磺酸盐产物的最终活性物质含量可通过改变所述含碱溶液的溶剂(例如水)的量来控制。使用相对小的溶剂量导致相对高的活性物质含量。

[0020] 如下面的实施例中所示,当在制备磺化的内烯烃后使后者与含碱溶液接触并且内烯烃与碱的溶剂的摩尔比为高于 0.06 导致所述方法的内烯烃磺酸盐产物具有相对高的活性物质含量时,该产物中的游离油含量令人惊奇地低。

[0021] 优选地,内烯烃与碱的溶剂的摩尔比为从高于 0.06 至 2(即,高于 0.06 并且至多 2),更优选 0.07 至 1,最优选 0.08 至 0.50。所述内烯烃与碱的溶剂的摩尔比优选至少 0.07,更优选至少 0.08,更优选至少 0.09,更优选至少 0.10,更优选至少 0.11。所述内烯烃与碱的溶剂的摩尔比优选至多 2,更优选至多 1,更优选至多 0.80,更优选至多 0.60,更优选至多 0.50,更优选至多 0.40,更优选至多 0.35,更优选至多 0.30,更优选至多 0.25,更优选至多 0.20,更优选至多 0.19,更优选至多 0.18,更优选至多 0.17,更优选至多 0.16,最优选至多 0.15。

[0022] 在本说明书内,所述“内烯烃与碱的溶剂的摩尔比”可指进给到磺化步骤的内烯烃与进给到使磺化的内烯烃与含碱溶液接触的下一步骤的碱的溶剂的摩尔比。然而,所述“内烯烃与碱的溶剂的摩尔比”也可指进给到其中使磺化的内烯烃与含碱溶液接触的步骤的(磺化和任何未磺化的)内烯烃与进给到所述同一步骤的碱的溶剂的摩尔比。通常,所述摩尔比二者是相同的,除在其中在磺化步骤与下一步骤之间移除磺化的内烯烃和/或任何未磺化的内烯烃的情况外。然而,优选地,使来自本发明的方法的磺化步骤的磺化的内烯烃直接经受与碱的反应而不移除任何分子。

[0023] 因此,通过增大内烯烃与碱的溶剂的摩尔比,本发明的方法的内烯烃磺酸盐产物的活性物质含量也增大。优选地,本发明的方法的内烯烃磺酸盐产物的活性物质含量为 40 至 90 重量%,更优选 50 至 85 重量%,最优选 55 至 85 重量%。所述活性物质含量优选至少 35 重量%,更优选至少 40 重量%,更优选至少 45 重量%,更优选至少 50 重量%,更优选至少 55 重量%,更优选至少 60 重量%,更优选至少 65 重量%,最优选至少 70 重量%。所述活性物质含量优选至多 90 重量%,更优选至多 85 重量%,最优选至多 80 重量%。

[0024] 在本发明中,使磺化的内烯烃与含碱溶液接触。在本说明书内,“含碱溶液”意味着在碱与磺化的内烯烃接触时,碱溶解在溶剂中,从而形成所述溶液。所述溶剂因此为碱的溶剂。

[0025] 在本发明中,其中内烯烃与磺化步骤后加入的碱的溶剂的摩尔比相对高,导致内烯烃磺酸盐产物具有相对高的活性物质含量,应小心在碱与磺化的内烯烃的反应中反应混合物的迁移率足够高以便其得到足够好的处理(例如,在贮存、泵送、传质方面)。例如,在本发明中,可通过添加非离子型表面活性剂来增大上面提到的反应混合物的迁移率。使用非离子型表面活性剂作为制备(阴离子型)内烯烃磺酸盐表面活性剂的本发明方法的过程中的此类工艺助剂在下文进一步描述。然而,在本发明中,有利地不需添加粘度改性剂,如含平均 1 至 6、合适地 1 至 3、更合适地 1 至 2 个烷氧基化物单元(优选地,乙氧基化物单元)的醇的非离子型烷氧基化物,所述醇含平均 1 至 6、合适地 2 至 5、更合适地 3 至 5 个碳原子。这样的粘度改性剂的一个实例为“丁基溶纤剂”,其为 2-丁氧基-乙醇。因此,优选地,本发明的方法在不存在如上文所定义的粘度改性剂的情况下进行。

[0026] 本发明的方法为从内烯烃制备内烯烃磺酸盐(IOS)的方法。在本说明书内,内烯烃和 IOS 分别包含内烯烃分子的混合物和 IOS 分子的混合物。也就是说,在本说明书内,“内烯烃”本身指内烯烃分子的混合物而“内烯烃分子”指来自这样的内烯烃的组分中之一。类似地,在本说明书内,“IOS”或“内烯烃磺酸盐”本身指 IOS 分子的混合物而“IOS 分子”或“内烯烃磺酸盐分子”指来自这样的 IOS 的组分中之一。

[0027] 支链 IOS 分子为衍生自包含一个或多个支链的内烯烃分子的 IOS 分子。直链 IOS

分子为衍生自为直链的内烯烃分子的 IOS 分子,即所述内烯烃分子不包含支链(非支链内烯烃分子)。内烯烃可为直链内烯烃分子和支链内烯烃分子的混合物。类似地,IOS 可为直链 IOS 分子和支链 IOS 分子的混合物。

[0028] 在本说明书内,内烯烃或 IOS 的特征可在于其平均碳数、支链含量和 / 或分子量。在提及平均碳数、支链含量和 / 或平均分子量的情况下,这意味着讨论中的内烯烃或 IOS 为在碳数、是支链的或是非支链的和 / 或分子量方面彼此不同的分子的混合物。

[0029] 在本说明书内,所述平均碳数通过用每种内烯烃分子或 IOS 分子的碳原子数乘该分子的重量分数并然后将乘积相加来确定,从而得到重均碳数。所述平均碳数可通过 ^{13}C NMR 分析或 GC 分析确定。

[0030] 在本说明书内,所述支链含量通过用支链分子的量除以支链和非支链分子的总量来确定。所述支链含量可通过 ^{13}C NMR 分析或 GC 分析确定。

[0031] 在本说明书内,所述平均分子量通过用每种内烯烃分子或 IOS 分子的分子量乘该分子的摩尔分数或重量分数并然后将乘积相加来确定,从而分别得到数均或重均分子量。所述分子量可通过 GC 分析确定。

[0032] 在本发明中,在包括至少 2 个连续的步骤:磺化、然后是与碱的反应的方法中自内烯烃制备内烯烃磺酸盐。

[0033] 在本发明的方法的磺化步骤中,内烯烃被磺化。在本发明中,内烯烃可具有 5 至 40、合适地 10 至 35、更合适地 15 至 30、更合适地 18 至 24、更合适地 20 至 24、最合适地 20 至 22 的平均碳数。

[0034] 另外,在本发明中,磺化步骤中使用的内烯烃的支链含量可为 0.1 至 30 重量%,优选 0.5 至 25 重量%,更优选 1 至 20 重量%,最优选 2 至 15 重量%。上面提到的内烯烃分子中的支链可包括甲基、乙基和 / 或包括丙基支链在内的更高分子量支链。

[0035] 在本发明中,内烯烃的数均分子量可在宽范围内变化,如 100 至 500、合适地 150 至 450、更合适地 200 至 400g/ 摩尔,最合适地 250 至 350g/ 摩尔。

[0036] IOS 分子由其双键位于沿着碳链的除末端碳原子之外的任意位置的内烯烃分子制得。内烯烃分子可通过其双键位于末端位置处的 α - 烯烃分子的双键异构化制得。通常,这样的异构化导致其双键位于不同的内部位置处的内烯烃分子的混合物。双键位置的分布主要由热力学决定。另外,该混合物可还包含少量非异构化的 α - 烯烃。还另外,因为起始 α - 烯烃可以包含少量石蜡(非烯属的烷烃),故自 α - 烯烃异构化得到的混合物可以同样包含该少量的未反应石蜡。

[0037] 在本发明中,基于总的组合物计,内烯烃中 α - 烯烃的量可为至多 5 重量%,例如 1 至 4 重量%。另外,在本发明中,基于总的组合物计,内烯烃中石蜡的量可为至多 2 重量%,例如至多 1 重量%。

[0038] 用于制备内烯烃的合适方法包括 US5510306、US5633422、US5648584、US5648585、US5849960、EP0830315B1 和 "Anionic Surfactants:Organic Chemistry"(Surfactant Science Series, 第 56 卷, 第 7 章, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996, H. W. Stacke 编辑)中描述的那些。

[0039] 在本发明的方法的磺化步骤中,使内烯烃与磺化剂接触。参见图 1A,磺化剂与内烯烃的反应导致形成称为 β - 磺内酯的环状中间体,其可进行异构化为不饱和磺酸和更稳定

的 γ -与 δ -磺内酯。

[0040] 在本发明中,磺化剂可为三氧化硫 (SO_3)、硫酸或发烟硫酸。另外,在本发明中,磺化剂与内烯烃的摩尔比可为 0.5:1 至 2:1,更合适地 0.8:1 至 1.8:1,最合适地 1:1 至 1.6:1。

[0041] 在三氧化硫为本发明的方法中的磺化剂的情况下,三氧化硫优选以包含载气和三氧化硫的气流提供。载气可为空气或惰性气体如氮气。基于载气的体积计,所述气流中三氧化硫的浓度可为 1 至 10 体积%,更合适地 2 至 8 体积%,最合适地 3 至 7 体积%。

[0042] 与 SO_3 的磺化反应优选在膜反应器例如“降膜式反应器”中进行,在其中将烯烃进料连续地进给到管的内表面上并将气态 SO_3 进给到该管中从而以受控的方式与(下降的)烯烃膜反应。反应器可用冷却措施冷却,例如通过使冷却措施在反应器的外壁流动来冷却,所述冷却措施优选水,其具有优选不超过 90°C 的温度,尤其是在 10 至 70°C、更合适地 20 至 60°C、最合适地 20 至 55°C 的范围内的温度。

[0043] 本发明的方法可分批地、半连续地或连续地进行,优选连续地进行。特别地,磺化步骤可分批地进行、半连续地进行或连续地进行。优选地,磺化步骤连续地进行。

[0044] 如上面所提到的,优选地,使来自本发明的方法的磺化步骤的磺化的内烯烃直接经受与碱的反应而不移除任何分子。然而,在磺化步骤与其中根据本发明进行与含碱溶液接触的步骤之间仍可存在中间步骤。这样的中间步骤可例如为通常称为“老化”的步骤,其在商业上应用于 α -烯烃磺酸盐的生产中。这样的老化步骤可以如 Van Os 等人在“Anionic Surfactants:Organic Chemistry”, Surfactant Science Series 56, Stacke H. W. 编辑, 1996, 第 7 章: Olefin Sulfonates, 第 368-369 页所描述的方式进行,其公开内容以引用的方式并入本文。

[0045] 在本发明的方法的下一步骤中,使来自磺化步骤的磺化的内烯烃与含碱溶液接触。参见图 1B,在此步骤中, β -磺内酯被转化为 β -羟基烷磺酸盐,而 γ -和 δ -磺内酯分别被转化为 γ -羟基烷磺酸盐和 δ -羟基烷磺酸盐。所述羟基烷磺酸盐中的部分可能脱水为烯基磺酸盐。

[0046] 因此,参见图 1A 和 1B, IOS 包含多种不同的分子,其可能在碳数、是支链的或是非支链的、支链数、分子量以及官能团(如磺酸根和羟基基团)的数量和分布方面彼此不同。IOS 包含羟基烷磺酸盐分子和烯基磺酸盐分子二者并且还可能包含二磺酸盐分子。羟基烷磺酸盐分子和烯基磺酸盐分子在图 1B 中示出。二磺酸盐分子(未在图 1B 中示出)源自例如如图 1A 中示出的烯基磺酸的进一步磺化。

[0047] 待与来自磺化步骤的磺化的内烯烃接触的碱可为水溶性碱,其优选选自碱金属离子如钠或钾或者碱土金属离子或者铵离子的氢氧化物、碳酸盐和碳酸氢盐,以及胺化合物。合适的实例有氢氧化钠和碳酸钠,最合适地氢氧化钠。另外,优选地,碱的溶剂为水。优选地,在此步骤中,使磺化的内烯烃与水溶性碱(例如上文描述的,尤其是氢氧化钠)的水溶液接触。

[0048] 此步骤中的反应通常用摩尔量过量的碱进行。优选最终的内烯烃磺酸盐产物不是酸性的,因为这可能导致工艺设备的腐蚀和/或导致内烯烃磺酸盐的分解。因此,优选最终的内烯烃磺酸盐产物含有一定量的碱,例如基于 100% 的活性物质计 0.1 至 2 重量%。这可通过选择待加入的碱的量使得(i)进给到其中使磺化的内烯烃与含碱溶液接触的步骤的碱的量与(ii)进给到磺化步骤的磺化剂(例如, SO_3) 的量的摩尔比高于 1、合适地高于

1 直至 1.4、更合适地 1.1 至 1.3 来实现。

[0049] 碱和碱的溶剂可单独加入。优选地，碱如上所述作为溶液的一部分加入。除此类含碱溶液外，还可单独加入其它溶剂。如果碱作为溶液的一部分加入，则基于总的溶液计，这样的溶液中碱的浓度合适地为至多 60 重量%，更合适地 10 至 55 重量%，最合适地 20 至 55 重量%。

[0050] 在本发明的方法中使磺化的内烯烃与含碱溶液接触的温度可在宽范围内变化，例如 0 至 250℃。另外，用于碱和磺化的内烯烃之间的反应的时间也可在宽范围内变化，例如 5 分钟至 4 小时。

[0051] 在其中使磺化的内烯烃与含碱溶液接触的步骤中，也可加入非离子型表面活性剂作为工艺助剂。优选地，所述非离子型表面活性剂为具有脂族基团的醇的烷氧基化物，优选此类醇的乙氧基化物。所述醇可为伯醇或仲醇，优选伯醇。所述醇烷氧基化物可具有下式：

[0052] (I) $R-O-[R'-O]_x-H$

[0053] 其中 R 为源自醇的脂族基团，R'-O 为氧化烯基团，并且 x 表示此类氧化烯基团的数量。

[0054] 上面的示例性式 (I) 的非离子型表面活性剂包含多种不同的分子，其可在脂族基团 R 的碳数、脂族基团 R 是支链的或是非支链（直链）的、氧化烯基团 R'-O 的性质和数量、以及分子量方面彼此不同。因此，上面的示例性式 (I) 的非离子型表面活性剂包含表面活性剂分子的混合物。也就是说，在本说明书内，“表面活性剂”本身指表面活性剂分子的混合物而“表面活性剂分子”指来自这样的表面活性剂的组分中之一。

[0055] 来自上面的示例性式 (I) 的任选非离子型表面活性剂的脂族基团 R 的重均碳数不是关键的并可在宽范围内（例如 4 至 25，合适地 6 至 20，更合适地 8 至 15）选择。另外，优选地，所述脂族基团是直链的。

[0056] 上面的示例性式 (I) 中的氧化烯基团 R'-O 可包含任何氧化烯基团。例如，所述氧化烯基团可包含氧化乙烯基团、氧化丙烯基团和氧化丁烯基团或它们的混合物，如氧化乙烯基团和氧化丙烯基团的混合物。在氧化乙烯基团和氧化丙烯基团的混合物的情况下，所述混合物可以是无规的或嵌段的。优选地，所述氧化烯基团由氧化乙烯基团组成。

[0057] 在上面的示例性式 (I) 中，x 表示氧化烯基团 R'-O 的数量。在本发明中，对于上面的示例性式 (I) 的任选非离子型表面活性剂，x 的平均值为至少 0.5。所述 x 的平均值可为 1 至 20，更合适地 4 至 16，最合适地 7 至 13。

[0058] 另外，上面的示例性式 (I) 的任选非离子型表面活性剂的平均分子量可为 300 至 700g/摩尔，更合适地 400 至 600g/摩尔，最合适地 450 至 550g/摩尔。

[0059] 如上面所提到，这样的非离子型表面活性剂可增大迁移率，从而改善来自磺化步骤的产物与含碱溶液的均匀混合。这样，有机相与含碱的水相之间的接触得到改善。这将改善传质并促进磺内酯和烯烃磺酸与碱的期望反应，并尽可能避免 β-磺内酯向内烯烃和 SO₃ 的逆反应。可替换地或额外地，这可通过高效的搅拌或通过加入助溶剂（如低级醇）来实现。

[0060] 其中使磺化的内烯烃与含碱溶液接触的步骤可分批地、半连续地或连续地进行。优选地，所述步骤连续地进行。另外，此步骤中可使用连续搅拌罐反应器（CSTR；例如，环管反应器）和 / 或塞流反应器。

[0061] 本发明的方法的其中使磺化的内烯烃与含碱溶液接触的步骤可作为两个单独的连续步骤进行：“中和步骤”，然后是“水解”步骤。在本说明书中，“中和步骤”指其中使来自磺化步骤的磺化的内烯烃与含碱溶液第一次接触的步骤。另外，在本说明书中，“水解步骤”指可跟在前面的“中和步骤”后的步骤。上述特征分别同等地适用于所述中和步骤和水解步骤。

[0062] 在本发明中，中和步骤可分批地或连续地进行。优选地，中和步骤连续地进行。优选地，在中和步骤中使用 CSTR（例如，环管反应器）。水解步骤也可分批地或连续地进行。优选地，水解步骤连续地进行。优选地，在水解步骤中使用塞流反应器。

[0063] 中和步骤优选在 0 至 90℃、更优选 10 至 80℃、更优选 20 至 70℃、最优选 30 至 60℃ 的范围的温度下进行。中和时间可为 5 分钟至 4 小时。

[0064] 优选地，使来自中和步骤的产物直接经受水解而不提取未反应的内烯烃分子并且不移除碱和溶剂。

[0065] 在水解步骤中，使来自中和步骤的产物通过转化为磺酸盐化合物而进一步反应。所述水解步骤因此优选在升高的温度下进行以例如使磺内酯、尤其是 δ -磺内酯转化为活性物质。优选地，水解步骤中的温度高于中和步骤中的温度。优选地，水解步骤中的温度为高于 90 至 250℃，更优选 95 至 220℃，更优选 100 至 190℃，最优选 140 至 180℃。水解时间可为 5 分钟至 4 小时。

[0066] US4183867、US4248793 和 EP0351928A1（所有这些的公开内容以引用的方式并入本文）公开了可用来制备本发明的方法中的内烯烃磺酸盐的方法。此外，内烯烃磺酸盐可以以如 Van Os 等人在“Anionic Surfactants:Organic Chemistry”, Surfactant Science Series 56, Stacke H. W. 编辑, 1996, 第 7 章: Olefin sulfonates, 第 367-371 页中所描述的方式来合成, 其公开内容以引用的方式并入本文。

[0067] 在根据本发明使磺化的内烯烃与碱反应后, 可例如通过加入另外的溶剂（例如, 水）来稀释内烯烃磺酸盐 (IOS) 产物, 例如在人们希望促进 IOS 产物在该产物预期的应用中的操作的情况下。

[0068] 本发明通过以下实施例进一步说明。

[0069] 实施例

[0070] 通用实验设置

[0071] 在本发明的实施例中, 讨论中的内烯烃原料的磺化、中和和水解以连续工艺进行。

[0072] 磺化在降膜式反应器中进行。反应器长度 (L) 为 6 米并且反应器直径 (d) 为 1 英寸 (2.54cm)。磺化剂为 SO_3 , 其通过使用干燥的空气将硫燃烧为 SO_2 并在催化剂床中将来自空气流的 SO_2 转化为 SO_3 而原位生成。然后将所述空气流（含 5 体积%的 SO_3 ）和内烯烃原料二者进给到入口温度在 30℃ 下的磺化反应器。进给到反应器的 SO_3 与进给到反应器的烯烃的摩尔比高于 1:1, 并通过改变进给的烯烃的量来改变。在所有实验中, SO_3 进料流保持在 6kg/ 小时下。所述摩尔比或为 1.06 或为 1.30。使用温度为 30℃ 的冷却水冷却反应器。

[0073] 中和在容积为 24 升的环管反应器中进行。使用泵来使来自磺化反应器的混合物在所述环管反应器中循环。使用的碱为 NaOH, 其以 NaOH 水溶液的形式加到环管反应器。基于溶液的总量计, 所述溶液中的 NaOH 浓度为 30 重量% 或为 50 重量%。进给到中和反应器的 NaOH 的量使得进给到中和反应器的 NaOH 与进给到磺化反应器的 SO_3 的摩尔比等于 1.20。

在除来自所述 NaOH 溶液的水外,加入额外的水或不加入额外的水。在加入的含碱溶液中的水和加入的额外的水(如有的话)的总量使得进给到磺化反应器的烯烃与进给到中和反应器的总水的摩尔比高于 0.06(根据本发明)或低于 0.06(对比)。中和过程中的温度为 50℃。通过减少进给到中和反应器的总水的量,反应混合物在中和反应器中的停留时间将增加。

[0074] 此外,在中和过程中以 5 重量%或 10 重量%(基于 100%的活性物质计)的量加入非离子型表面活性剂。加入的非离子型表面活性剂为 NEODOL™91-8(后文简称为“N91-8”)。N91-8 为 NEODOL™91 的乙氧基化物,NEODOL™91 主要为 C9、C10 和 C11 的直链伯醇的掺混物(C8 及更低级醇 = <1 重量%;C9 = 18 重量%;C10 = 42 重量%;C11 = 38 重量%;C12 及更高级醇 = 1 重量%;重均碳数 = 10.20)。N91-8 包含 8 个乙氧基化物单元并具有约 513 的数均分子量。

[0075] 水解在容积为 40 升的非搅拌塞流反应器中进行,来自中和反应器的混合物被直接进给到其中。既不加入水也不从混合物移除水。通过减少进给到中和反应器的总水的量,反应混合物在水解反应器中的停留时间也将增加。水解过程中的温度为 150 或为 170℃。

[0076] 内烯烃进料的性质

[0077] 使用两种类型的内烯烃原料,本文称为“内烯烃 I”和“内烯烃 II”。两种所述原料均为包含仅偶数碳数的内烯烃分子的混合物,其通过偶数碳数的 α -烯烃的双键异构化获得。另外,内烯烃原料含有少量的石蜡和/或 α -烯烃。这些原料的性质示于下表 1 中。

[0078] 表 1

[0079]

	内烯烃 I	内烯烃 II
就碳数而言的组成(重量%)		
C16	0.10	0.06
C18	2.60	4.53
C20	70.08	63.32
C22	22.46	27.59
C24	4.14	3.75
C26	0.48	0.64
C28	0.14	0.11
C30	0.01	<0.01
重均碳数	20.60	20.66

数均分子量 (g/ 摩尔)	287. 40	288. 05
α - 烯烃 ⁽¹⁾ (重量%)	1. 5	3
石蜡 ⁽¹⁾ (重量%)	0. 07	低于检测极限
支链含量 ⁽²⁾ (重量%)	9	3. 2

[0080]

[0081] (1) 基于总组成计。

[0082] (2) “支链含量” = 基于支链和直链分子的总量计的支链分子的数量

[0083] 样品中的产物组分

[0084] 在实验过程中,在进入水解反应器之前对离开中和反应器的混合物取样,然后对其进行分析。随着中和步骤在环管反应器中连续地进行,所述样品也代表该反应器内的混合物。另外,还对离开水解反应器的混合物取样,然后也对其进行分析。所分析的产物性质为:

[0085] 1. 活性物质 (AM) 含量 (基于 100% 混合物的重量%): 阴离子型内烯烃磺酸盐分子的含量。通过包括用 HYAMINE™ 滴定剂滴定的方法测定 AM 含量。该方法的基本原理描述于“Introduction to surfactant analysis”, D. C. Column 编辑, 第 60 页, 1994 中。另外, 可通过 ASTM D6173 和 ISO2271 方法测定 AM 含量。

[0086] 2. 游离油含量 (基于 100% AM 的重量%): 非离子型 (有机) 分子的含量, 不包括上述非离子型 N91-8 表面活性剂。所述游离油含量通过包括高压液相色谱 (HPLC) 的方法测定, 从而从离子化合物中分离出中性化合物, 并然后针对所述 N91-8 的量校正所获得的值。另外, 可通过 ASTM D3673 方法测定游离油含量。

[0087] 3. NaOH 含量 (基于 100% AM 的重量%): NaOH 含量可通过用酸 (例如, HCl) 滴定来测定。

[0088] 4. Na₂SO₄ 含量 (基于 100% AM 的重量%): Na₂SO₄ 含量可通过 ASTM D6174 方法来测定。

[0089] 实施例 1 和 2 及对比例 1-3

[0090] 在实施例 1 和 2 及对比例 1-3 中, 内烯烃原料为上述内烯烃 I。实验如上所述进行。其它工艺参数和产物组分示于下表 2 中。

[0091] 实施例 1 和对比例 1 在 AM 含量 (分别为 75 重量%和 31 重量%) 和水解温度 (分别为 150℃和 170℃) 方面彼此不同。令人惊奇的是, 实施例 1 的游离油含量 (2. 91) 大大低于对比例 1 的 (6. 12)。对比例 2 也表现出较低 AM 含量 (也为 31 重量%) 对游离油含量 (5. 92) 的不利影响。

[0092] 实施例 2 和对比例 3 在 AM 含量 (分别为 73 重量%和 28 重量%)、水解温度 (分别为 150℃和 170℃) 以及中和过程中加入的 N91-8 的量 (分别为 5%和 10%) 方面彼此不同。然而, 在这种情况下, 实施例 2 的游离油含量 (3. 80) 同样大大低于对比例 3 的 (11. 20)。

[0093] 实施例 A 和 B 及对比例 C

[0094] 在实施例 A 和 B 及对比例 C 中, 内烯烃原料为上述内烯烃 II。实验如上所述进行。其它工艺参数和产物组分示于下表 2 中。

[0095] 实施例 A 和对比例 C 在 AM 含量（分别为 72 重量%和 30 重量%）方面彼此不同。令人惊奇的是，实施例 A 的游离油含量（3.43）大大低于对比例 C 的（10.24）。实施例 B 也表现出较高 AM 含量（73 重量%）对游离油含量（4.81）的有利影响。

[0096] 表 2

[0097]

	磺化		中和		
	烯烃进料， kg/小时	SO ₃ /烯烃 ⁽¹⁾ ， 摩尔/摩尔	NaOH 浓度， 重量% ⁽²⁾	除来自 NaOH 溶液的水外， 进给了额外的 水？	进给到磺化的 烯烃/进给到中 和的总水 ⁽³⁾ ， 摩尔/摩尔
Ex. 1	16.85	1.30	50	否	0.13
Ex. 2	20.33	1.06	50	否	0.12
Comp. Ex. 1	16.85	1.30	30	是	0.02
Comp. Ex. 2	16.85	1.30	30	是	0.02
Comp. Ex. 3	20.33	1.06	30	是	0.02
Ex. A	20.38	1.06	50	否	0.12
Ex. B	20.38	1.06	50	否	0.12
Comp. Ex. C	20.38	1.06	30	是	0.02

[0098] Ex. = 实施例，Comp. Ex. = 对比例

[0099] (1) SO₃/ 烯烃 = 进给到磺化的 SO₃/ 进给到磺化的烯烃

[0100] (2) 基于进给到中和的 NaOH 水溶液的总量

[0101] (3) “总水” = 来自 NaOH 溶液的水 + 任何额外的水，二者均进给到中和

[0102] 表 2(续)

[0103]

	中和 (续)			水解	
	N91-8, 基于 100% AM 的重量%	停留时间, 分钟	AM, 重量% (1)	温度, °C	停留时间, 分钟
Ex. 1	10	40	58.62	150	60
Ex. 2	10	40	69.96	150	60
Comp. Ex. 1	10	20	26.85	170	30
Comp. Ex. 2	5	20	25.61	170	30
Comp. Ex. 3	5	20	22.50	170	30
Ex. A	5	40	66.48	170	60
Ex. B	10	40	68.36	170	60
Comp. Ex. C	5	20	n.d.	170	30

[0104] Ex. = 实施例, Comp. Ex. = 对比例 ;AM = 活性物质 ;n. d. = 未测

[0105] (1) 基于来自中和的产物的总量

[0106] 表 2(续)

[0107]

来自最终产物的组分				
	AM, 重量% (1)	游离油 (2), 基于 100% AM 的重量%	NaOH, 基于 100% AM 的重量%	Na ₂ SO ₄ , 基于 100% AM 的重量%
Ex. 1	75.20	2.91	0.35	6.18
Ex. 2	72.84	3.80	0.63	3.13
Comp. Ex. 1	31.26	6.12	5.73	6.37
Comp. Ex. 2	31.42	5.92	5.38	7.38
Comp. Ex. 3	28.27	11.20	1.66	5.52
Ex. A	72.38	3.43	0.23	2.25
Ex. B	72.51	4.81	0.84	2.52
Comp. Ex. C	29.60	10.24	1.82	5.78

[0108] Ex. = 实施例, Comp. Ex. = 对比例 ;AM = 活性物质

[0109] (1) 基于来自水解的产物的总量

[0110] (2) 游离油含量不包括 N91-8

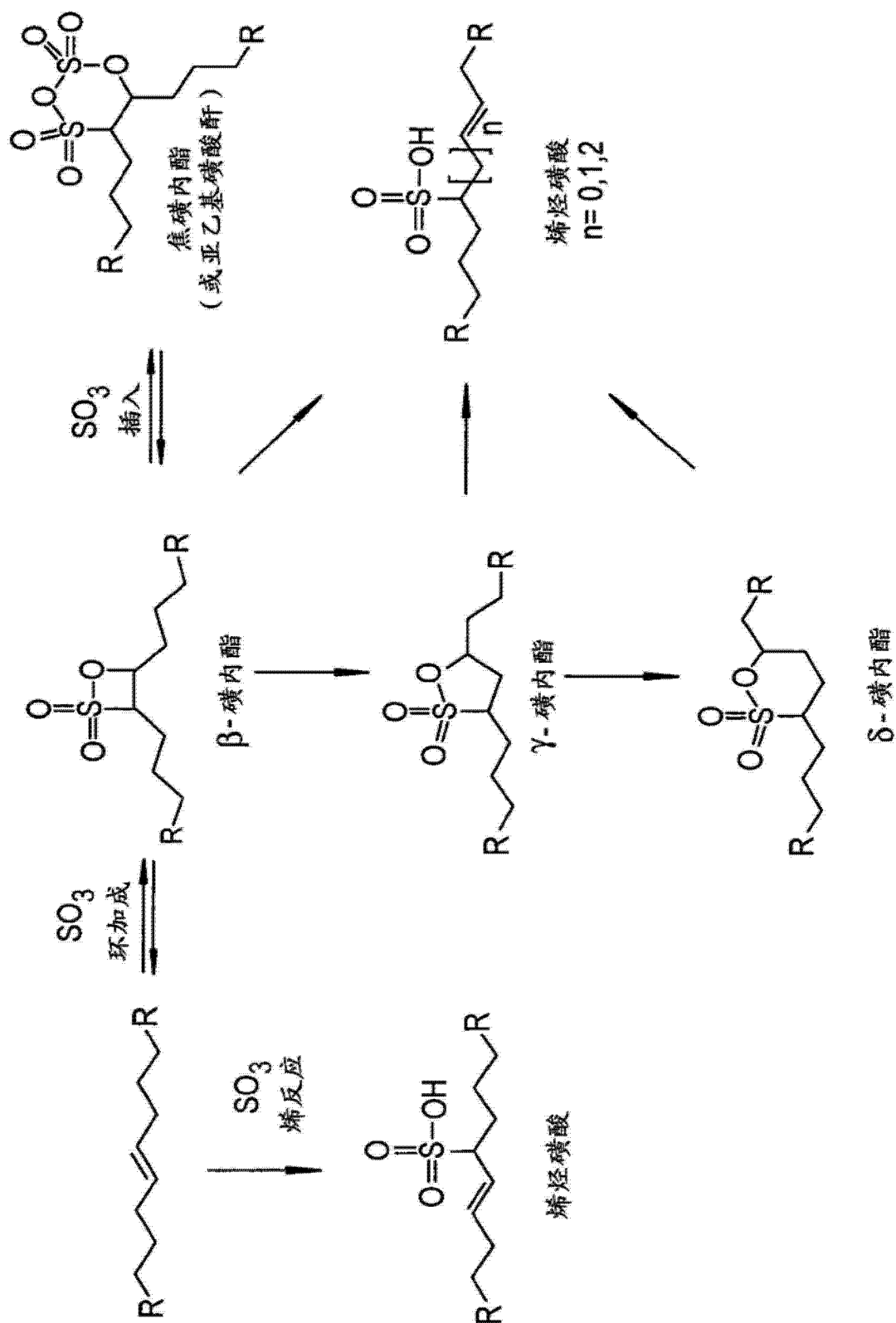


图 1A

