



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101965322 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 02

(21) 申请号 200880124545. 6

C07C 15/107(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 18

(30) 优先权数据

11/963, 340 2007. 12. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 07. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/087453 2008. 12. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02009/085970 EN 2009. 07. 09

(71) 申请人 雪佛龙奥伦耐有限责任公司

地址 美国加利福尼亚州

申请人 切夫里昂奥罗尼特股份有限公司

(72) 发明人 G·P·辛根 C·B·坎贝尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 孙爱

(51) Int. Cl.

C07C 2/70(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

合成的烷基芳基化合物的制备方法

(57) 摘要

一种芳香族化合物的烷基化的方法,其包括至少一种芳香族化合物,在强酸催化剂存在的情况下,与具有大约8至大约100个碳原子的烯烃的混合物反应,其中,所得产物包含至少大约60重量%的1,2,4-三烷基取代的芳香族化合物。

1. 一种芳香族化合物的烷基化的方法,所述方法包括使第一量的至少一种芳香族化合物,在强酸催化剂存在下,与一定量的具有大约 8 至大约 100 个碳原子的烯烃的混合物反应,其中,所得产物包含至少大约 60 重量%的 1,2,4- 三烷基取代的芳香族化合物。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述至少一种芳香族化合物选自未取代的芳香族化合物、单取代的芳香族化合物和二取代的芳香族化合物。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中所述至少一种芳香族化合物选自苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯及其混合物。

4. 根据权利要求 3 的方法,其中所述至少一种芳香族化合物选自间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯及其混合物。

5. 根据权利要求 4 的方法,其中所述至少一种芳香族化合物为邻二甲苯。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中所述烯烃的混合物为直链烯烃的混合物、直链异构化烯烃的混合物、支化烯烃的混合物、部分支化烯烃的混合物或其混合物。

7. 根据权利要求 6 的方法,其中所述烯烃的混合物为直链烯烃的混合物。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中所述直链烯烃的混合物为正 α - 烯烃的混合物。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中所述直链烯烃的混合物包含通过石油蜡或费托蜡裂解衍生的烯烃。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中所述费托蜡在裂解之前被加氢处理。

11. 根据权利要求 6 的方法,其中所述烯烃的混合物包含大约 8 个碳原子至大约 100 个碳原子。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中所述烯烃的混合物来自含有大约 8 至 100 个碳原子的直链 α - 烯烃或异构化烯烃。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中所述烯烃的混合物来自含有大约 10 至大约 80 个碳原子的直链 α - 烯烃或异构化烯烃。

14. 根据权利要求 13 的方法,其中所述烯烃的混合物来自含有大约 14 至大约 60 个碳原子的直链 α - 烯烃或异构化烯烃。

15. 根据权利要求 7 的方法,其中所述直链烯烃的混合物为由烯烃复分解衍生的直链内烯烃的混合物。

16. 根据权利要求 1 的方法,其中所述烯烃的混合物为支化烯烃的混合物。

17. 根据权利要求 16 的方法,其中所述支化烯烃的混合物包含从 C_3 或更高级单烯烃衍生的聚烯烃化合物。

18. 根据权利要求 17 的方法,其中所述聚烯烃化合物为聚丙烯或聚丁烯。

19. 根据权利要求 18 的方法,其中所述聚烯烃化合物为聚丙烯。

20. 根据权利要求 19 的方法,其中所述聚烯烃化合物为聚丁烯。

21. 根据权利要求 1 的方法,其中所述强酸催化剂从由盐酸、氢氟酸、氢溴酸、硫酸、高氯酸、三氟甲磺酸、氟磺酸和硝酸组成的组中选出。

22. 根据权利要求 21 的方法,其中所述强酸催化剂为氢氟酸。

23. 根据权利要求 1 的方法,其中所得产物包括至少大约 60 重量%的 1,2,4- 三烷基取代的芳香族化合物。

24. 根据权利要求 1 的方法制备的烷基化芳香族化合物。

合成的烷基芳基化合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过芳香族化合物在强酸催化剂存在下与具有从大约 8 至大约 100 个碳原子的烯烃的混合物反应制备烷基化芳香族（即，烷基芳基）化合物的方法。该烷基化芳香族化合物可被用作强化采油烷基化物。

背景技术

[0002] 众所周知，用各种 Lewis 或 Bronsted 酸催化剂来催化芳香烃的烷基化。典型的商业催化剂包括磷酸 / 硅藻土、卤化铝、三氟化硼、三氯化锑、四氯化锡、氯化锌、聚氟化氢鎓和氟化氢。用丙烯等低分子量烯烃的烷基化可以在液相或气相中进行。对于用 C_{16+} 烯烃等更高烯烃的烷基化往往在氟化氢存在的条件下在液相中进行。用较高烯烃对苯的烷基化可能很难，而且通常需要氟化氢处理。这样的方法由 Himes 在美国专利 4,503,277 中公开了，题目为“HF Regeneration in Aromatic Hydrocarbon Alkylation Process,” 为了所有的目的，其以引用方式并入本文中。

[0003] 相关现有技术说明

[0004] Mikulicz 等人的美国专利 4,225,737 公开了一种用起烷基化剂作用的烯烃对芳烃的烷基化方法。芳烃与第一部分的所述烷基化剂在第一烷基化反应区在烷基化反应条件下与氢氟酸催化剂接触。

[0005] Boney 的美国专利 3,953,538 公开了一种烷基化方法，其中烯烃料流与酸料流混合并聚合以导致作为最初加到该烷基化方法中的高强度酸的聚合物稀释剂的形成。

[0006] Mehlberg 等人的美国专利 5,750,818 公开了一种在烷基化反应器中用烯烃烷基化剂对烃基质的液相烷基化方法，在酸烷基化催化剂存在下，沸点比烃基质更且烃基质较烷基化剂的化学计量大大过量的至少一种烃通过形成液态产物混合物。

[0007] King 等人的美国专利 6,551,967 公开了一种具有大约 2 至大约 30 的总碱值，0% 至大约 25% 的二烷基基合物含量和大约 75% 至大约 90% 或更高的单烷基化物含量的低碱值的碱土金属烷基芳基磺酸盐用作润滑油添加剂，其中烷基芳基部分为烷基官能团是来自丙烯低聚物的 $C_{15}-C_{21}$ 的支化烷基官能团的烷基甲苯或烷基苯。

[0008] LeCoent 的美国专利 6,054,419 公开了一种超级碱化碱土金属的烷基芳基磺酸盐的混合物，其包含 (a) 50 至 85 重量% 的带有 C_{14} 至 C_{40} 的直链的单烷基苯基磺酸根，其中，在位置 1 或位置 2 的苯基磺酸根取代基的摩尔比例在 0 至 13% 之间和 (b) 15 至 50 重量% 的重质烷基芳基磺酸根，其中，芳基是苯基或不是，而烷基链或是两个具有 16 至 40 的碳原子总数的直链烷基链，或是一个或多个具有 15 至 48 的碳原子总数的支化烷基链。

[0009] Malloy 等人的美国专利 4,536,301 公开了一种用于开采地下储集层中残油的表面活性剂段塞。该段塞包含 (1) 从大约 1 至大约 10% 的由芳烃在氟化氢催化剂存在下用烯烃烷基化得到的单烷基和二烷基取代的芳烃的混合物的磺酸盐；(2) 具有大约 3 至大约 6 个碳原子的低级烷基醇；和 (3) 包含具有大约 12 至大约 15 个碳原子的乙氧基化直链醇的非离子辅助表面活性剂。

发明内容

[0010] 本发明在其最广泛的实施方案中涉及一种芳香族化合物的烷基化的方法,所述方法包括

[0011] 至少一种芳香族化合物,在强酸催化剂存在下,与具有从大约 8 至大约 100 个碳原子的烯烃的混合物反应,其中,所得产物包含至少大约 60 重量%的 1,2,4-三烷基取代的芳香族化合物。

[0012] 因此,本发明涉及一种芳香族化合物的烷基化的方法。

具体实施方式

[0013] 虽然本发明允许各种修改和替代形式,其具体实施方案在此详细描述。但是,应了解,在此描述的具体实施方案不是为了限制本发明要公开的特定形式,而相反地,本发明是要涵盖属于由所附权利要求定义的本发明的精神和范围内的所有修改、等同和替代。

[0014] 定义

[0015] 烯烃 - 术语“烯烃”指的是由若干方法得到的一类具有一个或更多碳 - 碳双键的不饱和脂肪烃。含有一个双键的称为单烯烃,而有两个双键的称为二烯烃、烷基二烯烃或二烯属烃。 α -烯烃因为双键在第一和第二个碳之间而特别易起化学反应。例子为用作中等生物可降解的表面活性剂的初始点的 1-辛烯和 1-十八烯。直链和支化烯烃也包括在烯烃的定义中。

[0016] 直链烯烃 - 术语“直链烯烃”,其包括正 α -烯烃和直链 α -烯烃,指的是在链中存在至少一个碳 - 碳双键的直链的、非支化烃的烯烃。

[0017] 双键异构化直链烯烃 - 术语“双键异构化直链烯烃”指的是一类包含 5% 以上的碳 - 碳双键不是终端的(即,该双键不位于链的第一个和第二个碳原子之间)烯烃的直链烯烃。

[0018] 部分支化直链烯烃 - 术语“部分支化直链烯烃”指的是一类每个含有双键的直链包含少于一个烷基支链的直链烯烃,其中,该烷基支链可以是甲基或更高的。部分支化直链烯烃也可以含有双键异构化烯烃。

[0019] 支化烯烃 - 术语“支化烯烃”指的是一类每个含有双键的线性直链包含一个或更多烷基支链的烯烃,其中,该烷基支链可以是甲基或更高的。

[0020] C_{12} - C_{30}^{+} 正 α -烯烃 - 这个术语定义了碳数低于 12 已经通过蒸馏或其他分馏方法去除的正 α -烯烃馏分。

[0021] 在本发明的一个优选的实施方案中是一种制备烷基化的芳香族化合物的方法,其中,所述方法包括 (a) 至少一种芳香族化合物,在强酸催化剂存在下,与第一数量的选自具有从大约 8 至大约 100 个碳原子的烯烃的混合物反应,其中,最终产物包含至少大约 60 重量%的 1,2,4-三烷基取代的芳香族化合物。

[0022] 芳香族化合物

[0023] 至少一种芳香族化合物或芳香族化合物的混合物可用于本发明的烷基化反应。优选地,所述至少一种芳香族化合物或芳香族化合物的混合物包含至少一种单环芳烃,如苯、甲苯、二甲苯、异丙苯或其混合物。所述至少一种芳香族化合物或芳香族化合物的混合物也

可以包含双环和多环芳香族化合物,如萘。更优选地,所述至少一种芳香族化合物或芳香族化合物的混合物为二甲苯,包括全部异构体(即,间、邻和对)、二甲苯异构化的残液及其混合物。最优选地,所述至少一种芳香族化合物为邻二甲苯。

[0024] 芳香族化合物的来源

[0025] 本发明使用的所述至少一种芳香族化合物或芳香族化合物的混合物是通过本领域技术中众所周知的方法制备的。

[0026] 烯烃

[0027] 烯烃的来源

[0028] 本发明使用的烯烃可以为直链、异构化直链、支化或部分支化直链的。所述烯烃可能为直链烯烃的混合物、异构化直链烯烃的混合物、支化烯烃的混合物、部分支化直链的混合物或以上任何的混合物。

[0029] 烯烃可以来自多种来源。这样的来源包括正 α -烯烃、直链 α -烯烃、异构化直链 α -烯烃、二聚和寡聚化烯烃以及来自烯烃复分解的烯烃。烯烃的另一来源可以来自石油或费-托蜡的裂化。费-托蜡在裂化之前可以加氢处理。其他商业来源包括来自石蜡脱氢和乙烯及其他烯烃的低聚、甲醇制烯烃方法(甲醇裂解炉)等的烯烃。

[0030] 烯烃还可以用其他官能团取代,例如,羧酸基、杂原子等,只要这样的基团不与强酸催化剂反应。

[0031] 烯烃的混合物从碳数范围从大约 8 个碳原子至大约 100 个碳原子之间的烯烃选出。优选地,烯烃的混合物选自碳数范围从大约 10 个碳原子至大约 80 个碳原子、更优选地从大约 14 至大约 60 个碳原子的烯烃。

[0032] 在另一实施方案中,优选地,烯烃的混合物从含有大约 8 至大约 100 个碳原子的直链 α -烯烃或异构化烯烃选出。更优选地,烯烃的混合物从含有大约 10 至大约 80 个碳原子的 α -烯烃或异构化烯烃选出。最优选地,烯烃的混合物从含有大约 14 至大约 60 个碳原子的 α -烯烃或异构化烯烃选出。

[0033] 此外,在优选的实施方案中,烯烃的混合物含有包含大约 40 至大约 90% 的 C_{12} 至 C_{20} 和大约 4% 至大约 15% 的 C_{32} 至 C_{58} 的碳原子的分布。更优选地,碳原子分布包含大约 50 至大约 80% 的 C_{12} 至 C_{20} 和从大约 4% 至大约 15% 的 C_{32} 至 C_{58} 。

[0034] 支化烯烃的混合物优选地可以从来自 C_3 或更高的单烯烃的聚烯烃(即,丙烯低聚物、丁烯低聚物或共低聚物等)选出。优选地,支化烯烃的混合物或者是丙烯低聚物或者是丁烯低聚物或其混合物。

[0035] 正 α -烯烃

[0036] 优选地,可用于烷基化反应的直链烯烃的混合物是从每分子有大约 8 至大约 100 个碳原子的烯烃选出的正 α -烯烃。更优选地,该正 α -烯烃混合物是从每分子有大约 10 至大约 80 个碳原子的烯烃选出的。最优选地,该正 α -烯烃混合物是从每分子有大约 12 至大约 60 个碳原子的烯烃选出的。特别优选的范围是从大约 14 至大约 60。

[0037] 在本发明的一个实施方案中,用固体或液体的两种类型的酸性催化剂的至少一种将该正 α -烯烃异构化。固体催化剂优选地具有至少一种金属氧化物和小于 5.5 埃的平均孔径大小。更优选地,该固体催化剂是具有一维孔隙体系的分子筛,如 SM-3、MAPO-11、SAPO-11、SSZ-32、ZSM-23、MAPO-39、SAPO-39、ZSM-22 或 SSZ-20。对异构化有用的其他可

能的酸性固体催化剂包括 ZSM-35、SUZ-4、NU-23、NU-87 和天然或合成的镁碱沸石。这些分子筛是本领域众所周知的并且在 Rosemarie Szostak 的分子筛手册（纽约，Van Nostrand Reinhold, 1992）中谈到，为了所有的目的，将其以引用方式并入本文中。能够使用的液体类型的异构化催化剂是五羰基铁 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$)。

[0038] 正 α -烯烃的异构化方法可以以间歇或连续方式实施。该方法温度可以在从大约 50°C 至大约 250°C 的范围内变化。在间歇方式下，所用的典型方法是可被加热到所需反应温度的搅拌反应釜或玻璃烧瓶。连续的方法在固定床方法中最有效地实施。固定床方法的空间速率可以在从 0.1 至 10 或更大的重时空速范围内变化。

[0039] 在固定床方法中，将异构化催化剂充入反应器并且在至少 150°C 的温度下在真空或流动的干燥惰性气体下活化或干燥。活化后，将异构化催化剂的温度调整到所需的反应温度，再将烯烃流引入反应器中。收集含有部分支化异构化的烯烃的反应器流出物。得到的部分支化异构化的烯烃含有不同的烯烃分布（即， α -烯烃、 β -烯烃、内烯烃、三取代烯烃和亚乙烯基烯烃）和未异构化烯烃的支化含量，并且选择条件以获得所需烯烃分布和支化度。

[0040] 酸催化剂

[0041] 通常，烷基化芳香族化合物可以用强酸催化剂（Bronsted 或 Lewis 酸）制备。术语“强酸”指的是 pK_a 小于大约 4 的酸。术语“强酸”在所述发明的文中使用相同的条件下还意味着包括比盐酸强的无机酸和具有至少 -10 或更低、优选至少为 -12 或更低的 Hammett 酸度值的有机酸。Hammett 酸度函数定义为：

$$[0042] \quad H_0 = \text{pK}_{\text{BH}^+} - \log(\text{BH}^+/\text{B})$$

[0043] 其中，B 为碱而 BH^+ 为其质子化形式， pK_{BH^+} 是共轭酸的离解常数而 BH^+/B 是电离比；更低的负的 H_0 值对应更大的酸强度。

[0044] 优选地，该强酸催化剂从由盐酸、氢氟酸、氢溴酸、硫酸、高氯酸、三氟甲基磺酸、氟磺酸和硝酸组成的组中选出。最优选地，该强酸催化剂为氢氟酸。

[0045] 烷基化过程可以以间歇或连续方式完成。在连续方法中使用时，该强酸催化剂可再循环。当在间歇方法或连续方法使用时，该强酸可以再循环或再生。

[0046] 该强酸催化剂在失活后（即，该催化剂已经失去其全部或部分催化活性）之后可以再生。可以使用本领域中已知的方法来再生失活的氢氟酸催化剂。

[0047] 制备烷基化芳香族化合物的方法

[0048] 在本发明的一个实施方案中，烷基化方法通过至少一种芳香族化合物或芳香族化合物的混合物在诸如氢氟酸的强酸催化剂存在下，在持续搅动的反应器中与烯烃化合物的混合物反应，从而产生反应的产物来实施。将该反应的产物供给到液-液分离器，以把烃（即，有机物）产物与强酸催化剂分离。该强酸催化剂可以在闭合回路循环中再循环到该反应器。把该烃产物进一步处理，以从所需的烷基化产物中去除多余的未反应的芳香族化合物和，任选地，烯烃化合物。该多余的芳香族化合物也可以再循环到该反应器。

[0049] 氢氟酸与烯烃化合物的混合物的总进料摩尔比为大约 1.0 比 1。

[0050] 芳香族化合物与烯烃化合物的混合物的总进料摩尔比为大约 7.5 比 1。

[0051] 许多类型的反应器构造可以用于该反应器区。这些包括，但不限于，间歇和连续搅拌釜式反应器、反应器提升器构造、沸腾床反应器和本领域中已知的其他反应器构造。许多

这样的反应器对本领域技术人员所熟知,并且适用于本烷基化反应。搅拌是烷基化反应的关键并可以通过旋转叶轮、带或不带挡板、静态混合器、提升器中动态混合或本领域中已知的任何其他搅拌装置。

[0052] 本烷基化方法可以在大约 0℃至大约 100℃的温度下进行。该方法在进料组分的绝大部分保持液相的足够的压力下进行。通常情况下,0 至 150 磅/平方英寸的压力可令人满意地保持进料和产物为液相。

[0053] 反应器中的停留时间为足以将大部分烯烃转换为烷基化产物的时间。所需时间从大约 30 秒至大约 30 分钟。更精确的停留时间可以由本领域技术人员用进行搅拌釜反应器测量烷基化过程的动力学来确定。

[0054] 可以将所述至少一种芳香族化合物或芳香族化合物的混合物和烯烃的混合物分别注入反应区或者可以在注入之前混合。

[0055] 本烷基化方法的烃进料可以包含芳香族化合物的混合物和烯烃的混合物,其中芳香族化合物与烯烃的摩尔比从大约 0.5 : 1 至大约 50 : 1 或更大。对于芳香族化合物与烯烃的摩尔比 > 1.0 比 1 的情况下,有过量的芳香族化合物存在。优选地,芳香族化合物的过量用来增加反应速率并提高产物选择性。当使用过量的芳香族化合物时,反应器中过量的未反应的芳香流出物可以例如通过蒸馏分离,并再循环到该反应器。

[0056] 三烷基取代地烷基化芳香族化合物

[0057] 本发明的产物为三烷基取代地烷基化芳香族化合物。优选地,得到的中间产物包含至少大约 60 重量%的 1,2,4-三烷基取代的芳香族化合物。更优选地,得到的产物包含至少大约 70 重量%,更加优选地至少大约 75 重量%的 1,2,4-三烷基取代的芳香族化合物。

[0058] 其他实施方案对本领域技术人员是显而易见的。

[0059] 下面的实施例用来说明本发明的具体实施方案,并且不应被解释为以任何形式限制本发明的范围。

[0060] 实施例

[0061] 实施例 1

[0062] 在单个烷基化反应器中用 C_{12-30+} NAO 对邻二甲苯的烷基化

[0063] 实施例 1 的烷基化邻二甲苯是在连续的烷基化中试装置中用氢氟酸 (HF) 制备的,其中两个烷基化反应器(每个 1.15 升体积)串联,紧跟着 25 升沉淀器以把有机相与 HF 相分离。所有设备维持在 5 巴的压力下,反应器和沉淀器带加套以进行温度控制。配置烷基化反应器以便邻二甲苯、正 α -烯烃 (NAO) 和 HF 以特定速率仅加到第一反应器。在沉淀器之后,有机相通过阀门去除并允许膨胀到常压。将 HF 酸相分离并用苛性碱中和。得到的有机相再在真空下蒸馏以去除多余的邻二甲苯。

[0064] 烷基化原料由二甲苯与烯烃的摩尔比 = 10.0 的邻二甲苯和 $C_{14}-C_{30+}$ 的正 α -烯烃的混合物组成。用于制造这种进料的烯烃是工业 $C_{12}-C_{30+}$ 馏分的混合物。该进料中烯烃的分布如表 A 所示。

[0065] 表 A

[0066] 烯烃原料分布

[0067]

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

[0068] 进料混合物在使用期间在干燥氮气下存储。由于 α -烯烃的蜡属性,将烷基化进料混合物加热到 50°C 以保持全部烯烃为溶液。邻二甲苯在使用过程中也在干燥氮气下存储。

[0069] 表 I 总结了实施例 1 的 HF 烷基化条件以及芳香烷基化物的化学性质。

[0070] 实施例 2

[0071] 红外法测定 1,2,3-烷基和 1,2,4-烷基芳香环连接的相对百分比

[0072] 烷基化邻二甲苯产物试样的红外光谱用装有反射金刚石反射衰减元件的红外光谱仪 (Thermo model 4700) 获得。该试样的吸收光谱显示在 600 至 1000 厘米⁻¹ 之间,并且对在大约 780、820 和 880 厘米⁻¹ 的峰积分。计算每个峰面积的相对百分比,而 1,2,3-烷基芳烃含量的百分比用 780 厘米⁻¹ 的峰的相对面积百分比表示。

[0073] 实施例 3

[0074] 碳核磁共振法测定烷基连接到芳香环位置的烷基百分比

[0075] 定量的 ¹³C NMR 谱在 300 兆赫 Varian Gemini NMR (75 兆赫碳) 上获得,在 10 毫米 NMR 管中使用溶解在氘代氯仿中的 3.0 毫升的 0.5M 的三乙酰丙酮合铬溶液中的大约 1.0 克试样。使用在延迟和采集期间关闭的解耦合器 (decoupler) (WALTZ-16) 的发射机脉冲序列 (延迟 (2.2 秒)、90 个脉冲采集 (0.853 秒))。对我们的三乙酰丙酮合铬的季碳水平的铈的粗略检查显示其为大约 0.4-0.5 秒。因此,弛豫延迟总是超过最长的铈的四倍。我们认为这足以让剩余的 NOE 在脉冲激励之间消失,即使该解耦合器占空系数高于定量实验推荐的 5-10% 范围。¹³C NMR 谱的积分用无基线校正进行。

[0076] 长链烷基取代的芳香环碳上的季碳 (Q) 和将长链烷基附着到该芳香环处的长链烷基的甲烷 (苣型) 碳 (M) 的积分峰强用来计算烷基连接位置百分比。对不同的烷基链连接做出下列指派 (以 TMS 为内标以 ppm 为单位的低磁场): 2-位 (R = 甲基); Q = 145.475ppm, M = 39.56ppm; 3-位 (R = 乙基), Q = 143.502ppm, M = 47.50ppm; 4-位 (R = 正丙基), Q = 143.86ppm, M = 45.4ppm; 5-位及更高位 (R = 大于正丙基), Q = 143.86, M = 45.69ppm。将 NMR 谱积分并将 143 至 147ppm 和 39 至 48ppm 之间的信号放大并积分。对 143 至 147ppm 区域的积分, 确定了 R = 甲基、R = 乙基和 R = 正丙基的相对量。对 39-48ppm 区域的积分, 人们可以得到 R = 甲基、R = 乙基、R = 正丙基和 R > 正丙基的相对量。要进行该计算, 首先, 检查务必使对每个芳香碳的积分相同。对每个 Q 和 M 峰的积分求和, 然后计算该指派峰连接的芳香季 (Q) 和脂肪族次甲基 (M) 积分的百分比。例如, 芳香季碳的积分的 2-位连接的量等于 145.475ppm 信号的积分除以 145.475ppm 峰的积分加 143.502ppm 峰的积分加 143.86ppm 峰的积分的总和。脂肪族次甲基的碳提供了 2-、3-、4-、和 > 4- 烷基连接, 而芳香季碳只提供 2-、3-、和 4- 烷基连接值。由脂肪族次甲基和芳香季碳确定的连接值吻合得很好。

[0077] 表 I

[0078] 使用单烷基化反应器的 C₁₄₋₃₀₊NAO 的邻二甲苯 HF 烷基化

[0079]

实施 例	总反 应器 停留 时间 (分 钟)	HF/NAO CMR	邻二 甲苯 /NAO CMR	反应 器温 度 ℃	相对%的 芳香环连 接	相对%的 芳香环连 接	%的烷基链连接			
		全部	全部	全部	%1, 2, 3-	%1, 2, 4-	2-位 芳基 烷烃	3-位 芳基 烷烃	4-位 芳基 烷烃	4+位 芳基 烷烃
1	7	0.7	10.0	65	22.6	77.4	30.5	20.5	13.7	35.3

[0080] *%烷基链连接指的是与芳香环连接的烷基链的碳数。