

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610148568.3

[51] Int. Cl.

C07C 11/02 (2006.01)

C10G 45/58 (2006.01)

C10G 65/00 (2006.01)

C10G 69/12 (2006.01)

C11D 1/22 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 101007750A

[22] 申请日 2002.2.15

[21] 申请号 200610148568.3

分案原申请号 02805004.5

[30] 优先权

[32] 2001.2.15 [33] US [31] 60/269,064

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 P·M·阿约伯 L·A·菲诺尔

B·D·默雷

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

制备支化烯烃、支化烷基芳烃和(支化烷基)
芳基磺酸盐的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备支化烷基芳烃的方法,该方法包括在烷基化反应条件下将支化烯烃与一种芳烃进行接触,其中所述支化烯烃是通过将一种脂族季碳原子含量 0.5% 或更低的异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应的方法获得的,所述异构链烷烃组合物是通过链烷烃组合物的加氢异构化反应得到的,且异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-35 范围的链烷烃,该链烷烃的至少一部分分子是支化的,每个链烷烃分子的平均支链数为 0.5-2.5,且支化包括甲基支化且任选包括乙基支化,所述支化烯烃的季碳含量为 0.5% 或更低;涉及一种制备(支化烷基)芳基磺酸盐的方法,包括将支化烷基芳烃磺酸化,其中所述支化烷基芳烃通过所述的制备支化烷基芳烃的方法制成的。

1. 一种制备支化烯烃的方法，该方法包括将脂族季碳原子含量 0.5%或更低的异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应，所述异构链烷烃组合物是通过链烷烃组合物的加氢异构化反应得到的，并且该异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-18 范围的链烷烃，链烷烃的至少一部分分子是支化的，每个链烷烃分子的平均支链数为 0.5-2.5，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化，所述支化烯烃的脂族季碳含量为 0.5%或更低。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述链烷烃组合物是在费-托过程获得的。

3. 权利要求 1 的方法，其中异构链烷烃组合物的支化链烷烃含量至少为异构链烷烃组合物重量的 50%w。

4. 权利要求 1-3 任一项的方法，其中异构链烷烃组合物中甲基支链数至少为总支链数的 20%。

5. 一种制备支化烷基芳烃的方法，该方法包括在烷基化反应条件下将支化烯烃与一种芳烃进行接触，其中所述支化烯烃是通过包括将一种脂族季碳原子含量 0.5%或更低的异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应的方法获得的，所述异构链烷烃组合物是通过链烷烃组合物的加氢异构化反应得到的，且异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-35 范围的链烷烃，该链烷烃的至少一部分分子是支化的，每个链烷烃分子的平均支链数为 0.5-2.5，且支化包括甲基支化且任选包括乙基支化，所述支化烯烃的季碳含量为 0.5%或更低。

6. 权利要求 5 的方法，其中所述链烷烃组合物是在费-托过程获得的。

7. 权利要求 5 或 6 的方法，其中芳烃是苯。

8. 一种制备（支化烷基）芳基磺酸盐的方法，包括将支化烷基芳烃磺酸化，其中所述支化烷基芳烃是按权利要求 5-7 任一项的方法制成的。

9. 权利要求 5、6、7 或 8 的方法，其中异构链烷烃组合物的至少 75%是由碳数 11-14 范围的链烷烃构成。

制备支化烯烃、支化烷基芳烃和 (支化烷基)芳基磺酸盐的方法

本分案申请是基于申请号为 02805004.5, 申请日为 2002 年 2 月 15 日, 发明名称为制备(支化烷基)芳基磺酸盐的方法和(支化烷基)芳基磺酸盐组合物的中国专利申请的分案申请。

发明领域

本发明涉及制备支化烯烃和(支化烷基)芳基磺酸盐的方法。本发明还涉及制备中间体支化烷基芳烃的方法和该支化烷基芳烃的组合物。

发明背景

WO-A-99/05244、WO-A-99/05028 和 US-A-6111158 涉及其中烷基为支化型的烷基芳基磺酸盐表面活性剂。烷基的来源例如是通过线性链烷烃的减线性反应获得的有限支化的链烷烃。

US-A-5849960 涉及基于支化烷基芳烃的烷基芳基磺酸盐表面活性剂。所研究的支化烷基芳烃平均每个分子链的支链数至少 0.5。支化不仅包括甲基支化还包括乙基支化, 也不排除存在更长支链。支化烷基芳烃是由通过线性烯烃的骨架异构化反应所制备的支化烯烃制成。

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

本发明试图对已知的烷基芳基磺酸盐表面活性剂的性能提供一些改进, 或者平衡其各项操作性能的条件下至少有一项改进。相关操作性能是生物可降解性、冷水溶解性和冷水去污力, 例如在低硬度水和高硬度水中的冷水去污力。其它相关操作性能是烷基芳基磺酸盐表面活性剂与如下所述的洗涤剂配方中存在的其它组分的相容性, 特别是与酶的相容性, 即烷基芳基磺酸盐表面活性剂不能使酶在储存于水介质期间发生变质。另外的相关操作性能, 特别是作为人身护理用途的

相关性能是对皮肤和眼睛要温和无刺激，具有高起泡能力，优选具有微小结构泡沫细胞的泡沫。并且，要做的一项改进是作为一种提高油回收率用途和脱除溢油的化学品，即在将油/水和油/盐水体系乳化能力和稳定油与水或盐水的乳液特别是高温条件下的稳定能力方面有所改进。本发明试图独立提供一种比已知方法更为通用且经济上更具吸引力的生产烷基芳基磺酸盐表面活性剂的方法。

发明概述

按照本发明，烷基芳基磺酸盐表面活性剂的制备方法是将选择性支化的链烷烃脱氢生成支化烯烃，这些支化烯烃可转化为支化烷基芳烃，随后再转化为烷基芳基磺酸盐表面活性剂。本发明的优点是所制成的表面活性剂和中间体分子中线性碳链的含量很低。本发明的另一个优点是产物是由三或更多个碳原子支链含量较低的分子组成。本发明还有一个优点是产物可以是由具有低脂族季碳原子含量的分子组成。虽然不希望受理论束缚，相信（支化烷基）芳基磺酸盐表面活性剂分子中存在脂族季碳原子会一定程度地抑制其生物降解，因此优选在异构链烷烃组合物中避免存在脂族季碳原子。实际上，已确定表面活性剂的分子中存在 0.5%或更低的脂族季碳原子能使表面活性剂具有很高的可生物降解性。

因此，本发明提供一种制备支化烯烃的方法，该方法包括将脂族季碳原子含量 0.5%或更低的异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应，所述异构链烷烃组合物是通过石蜡的加氢裂化和加氢异构化反应得到的，且该异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-18 范围的链烷烃，链烷烃的至少一部分分子是支化的，平均每个链烷烃分子的支链数为 0.5-2.5，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化，所述支化烯烃的季碳含量为 0.5%或更低。

本发明还提供一种制备支化烷基芳烃的方法，本方法包括在烷基化反应条件下将支化烯烃与一种芳烃进行接触，其中所述支化烯烃是通过将一种异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应的方法获得的，所述异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-35 范围的链烷烃，该

链烷烃的至少一部分分子是支化的，平均每个链烷烃分子的支链数为至少 0.5，支化包括甲基支化且任选包括乙基支化。具体地说，本发明提供一种制备支化烷基芳烃的方法，本方法包括在烷基化反应条件下将支化烯烃与一种芳烃进行接触，其中所述支化烯烃是通过将一种脂族季碳原子含量 0.5%或更低的异构链烷烃组合物在适当催化剂上进行脱氢反应的方法获得的，所述异构链烷烃组合物是通过石蜡的加氢裂化和加氢异构化反应得到的，且异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-35 范围的链烷烃，该链烷烃的至少一部分分子是支化的，平均每个链烷烃分子的支链数为 0.5-2.5，且支化包括甲基支化且任选包括乙基支化，所述支化烯烃的季碳含量为 0.5%或更低。

本发明还提供一种制备（支化烷基）芳基磺酸盐的方法，包括将支化烷基芳烃磺酸化，其中所述支化烷基芳烃是按本发明制备支化烷基芳烃的方法制成的。

本发明进一步提供一种可按本发明方法获得的支化烯烃组合物。

本发明进一步提供一种可按本发明方法获得的支化烷基芳烃组合物。

本发明的再进一步方面中，提供一种可按本发明方法获得的（支化烷基）芳基磺酸盐组合物。

虽然不希望受理论束缚，但相信按本发明方法制备的（支化烷基）芳基磺酸盐比已知的（支化烷基）芳基磺酸盐在操作性能上的任何改进在于各自的链烷烃链的支链分布不同。这种支链分布的不同在先有工艺技术范围是出乎意料的，因而它们具有独创性。

发明详述

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

异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-35 范围的链烷烃，该链烷烃

的至少一部分分子是支化的。优选异构链烷烃组合物包括碳原子数在 7-18、更优选 10-18 范围的链烷烃。优选异构链烷烃组合物的至少 75%w、更优选至少 90%w 是由碳原子数在 10-18 范围的链烷烃构成。实际上,通常异构链烷烃组合物的最多 99.99%w、更通常最多 99.9%w 是由碳原子数在 10-18 范围的链烷烃构成。最优选异构链烷烃组合物包括碳原子数在 11-14 范围的链烷烃,在此情况下,优选异构链烷烃组合物的至少 75%w、更优选至少 90%w 是由碳原子数在 11-14 范围的链烷烃构成。实际上,通常异构链烷烃组合物的最多 99.99%w、更通常最多 99.9%w 是由碳原子数在 11-14 范围的链烷烃构成。这些选择是根据低碳数链烷烃最终得到更易挥发的表面活性剂且高碳数链烷烃最终得到水溶性较低的表面活性剂的效果而做出的。

异构链烷烃组合物中平均每个链烷烃分子的支链数至少为 0.5,是以支化链烷烃和可能存在的线性链烷烃的总数计算出来的。平均支链数适宜为至少 0.7 且优选至少 0.8 如为 1.0,平均支链数适宜为至多 2.0、优选至多 1.8 且特别是至多 1.4。

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

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

0.02%。

异构链烷烃组合物的支化链烷烃含量一般至少为异构链烷烃组合物重量的 70%w、更典型为至少 90%w、优选至少 95%w、更优选至少 99%w、特别是至少 99.9%w。实际上，支化链烷烃含量通常至多为异构链烷烃组合物重量的 99.99%w、更通常为至多 99.95%w。线性链烷烃含量一般至多为异构链烷烃组合物重量的 50%w、更典型为至多 30%w、最典型为至多 10%w、优选至多 5%w、特别是至多 1%w、最特别是至多 0.1%w。实际上，线性链烷烃含量通常至少为异构链烷烃组合物重量的 0.01%w、更通常为至少 0.02%w。

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

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

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

过程通常包括加氢裂化的同时加氢异构化。

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

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

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

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

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

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

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

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

脱氢反应在范围很宽的条件下操作。温度适宜在 300-700°C 范围、更适宜在 400-600°C 范围、特别是 450-550°C 范围。总压可以是高压,如在 110-1500 kPa a (1.1-15 bar a) (即 kPa 或 bar 绝压) 范围、优选在 130-1000 kPa a (1.3-10 bar a) 范围、特别是 150-500 kPa a (1.5-5 bar a) 范围。为避免结焦,可将氢气与异构链烷烃组合物一起送入。氢气与链烷烃组合物中存在的链烷烃可按 0.1-20 范围的摩尔比送入,此摩尔比更适宜在 0.5-15 范围,此摩尔比特别适宜在 1-10 范围。

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

技术人员对于本发明所采用的制备催化剂、进行脱氢步骤和进行相关分离步骤的技术是熟知的。例如制备催化剂和进行脱氢操作的方法可从 US-A-5012021、US-A-3274287、US-A-3315007、US-A-3315008、US-A-3745112、US-A-4430517 中获知。适合将支化烯烃与线性烯烃分离的技术可参看“Kirk-Othmer Encyclopedia of

Chemical Technology”(第4版)1卷第589-591页和16卷第911-916页的内容,和“Handbook of Petroleum Refining Processes”(R A Meyers 编辑)第2版10.45-10.51页、10.79-10.81页的内容。

按本发明的脱氢过程一般能得到支化烯烃组合物,其中包括碳原子数范围在7-35的烯烃,该烯烃至少一部分是支化的,平均每个分子的支链数至少为0.5,支化包括甲基支化且任选包括乙基支化。优选支化烯烃组合物包括碳原子数在7-18、更优选10-18范围的烯烃。优选支化烯烃组合物的至少75%w、更优选至少90%w是由碳原子数在10-18范围的烯烃构成。实际上,通常支化烯烃组合物的最多99.99%w、更通常最多99.9%w是由碳原子数在10-18范围的烯烃构成。最优选支化烯烃组合物包括碳原子数在11-14范围的烯烃,在此情况下优选支化烯烃组合物的至少75%w、更优选至少90%w是由碳原子数在11-14范围的烯烃构成。实际上,通常支化烯烃组合物的最多99.99%w、更通常最多99.9%w是由碳原子数在11-14范围的烯烃构成。

支化烯烃组合物中平均每个烯烃分子的支链数适宜为至少0.7且更适宜至少0.8如为1.0,平均支链数适宜为至多2.0、优选至多1.8且特别是至多1.4。甲基支链数适宜为支链总数的至少20%、更适宜至少40%、优选至少50%。实际上,甲基支链数通常为支链总数的至多99%、更通常为至多98%。若存在的话,乙基支链数适宜为支链总数的至少0.1%、特别是至少1%、更特别是至少2%。乙基支链数适宜为支链总数的至多20%、特别是至多15%、更特别是至多10%。若存在的话,除甲基和乙基之外的任何支链的数目少于支链总数的10%、特别是少于5%。若存在的话,除甲基和乙基之外的任何支链的数目多于支链总数的0.1%、一般多于1%。

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

碳原子数通常多于所存在脂族碳原子的 0.01%、更通常是多于 0.02%。

支化烯烃组合物中支化烯烃含量一般至少为支化烯烃组合物重量的 50%w、更典型至少为 70%w、最典型为至少 90%w、优选至少 95%w、更优选至少 99%w、特别是至少 99.9%w。实际上，支化烯烃含量通常至多为支化烯烃组合物重量的 99.99%w、更通常为至多 99.95%w。线性烯烃含量一般至多为支化烯烃组合物重量的 50%w、更典型为至多 30%w、最典型为至多 10%w、优选至多 5%w、特别是至多 1%w。实际上，线性烯烃含量通常至少为支化烯烃组合物重量的 0.01%w、更通常为至少 0.05%w。

支化烯烃组合物中可包括脱氢过程未转化的链烷烃。这些未转化的链烷烃适合在后续阶段、特别是在下文所述的烷基化反应混合物后处理过程中移出，并再循环到脱氢步骤。若支化烯烃组合物包括链烷烃，则本段之前的三段中所给出的说明是指支化烯烃组合物中的烯烃部分。相对于所存在的烯烃和链烷烃总摩尔数，支化烯烃组合物中存在的烯烃部分的量一般在 1-50 mole%范围、更典型在 5-30 mole%范围、特别是 10-20 mole%范围（同一基数）。相对于所存在的烯烃和链烷烃总摩尔数，支化烯烃组合物中存在的链烷烃部分的量一般在 50-99 mole%范围、更典型在 70-95 mole%范围、特别是 80-90 mole%范围（同一基数）。

通过将支化烯烃与芳烃接触制备支化烷基芳烃的过程可在变动范围很大的烷基化条件下操作。优选所述烷基化过程产生单烷基化结果，且仅有极少程度（若有的话）的二烷基化或更高烷基化结果。

可用于烷基化过程的芳烃可以是苯、甲苯、二甲苯如邻二甲苯或二甲苯混合物和萘的一或多种。优选芳烃为苯。

支化烯烃于芳烃的摩尔比可选范围很宽。为有利于单烷基化反应，该摩尔比适宜为至少 0.5、优选至少 1、特别是至少 1.5。实际上，此摩尔比通常低于 1000、更通常低于 100。

所述烷基化反应可在有或没有液体稀释剂存在的条件下进行。适宜的稀释剂例如是适宜沸程的链烷烃混合物，如脱氢过程中未转化的

和未从脱氢产物中移出的链烷烃。过量的芳烃可起稀释剂作用。

可采用的烷基化催化剂例如选自宽范围的沸石型烷基化催化剂。为利于单烷基化反应,优选孔径在 4-9Å、更优选为 5-8Å 且最优选为 5.5-7 Å。如果孔为椭圆形时,则要考虑孔径要更大一些尺寸。沸石的孔径在 W M Meier 和 D H Olson 所著的“Atlas of Zeolite Structure Type”(第 2 次修订版)(1987)(国际沸石协会结构委员会出版)已有规定。适宜的沸石型烷基化催化剂是选自沸石 Y 和沸石 ZSM-5 及 ZSM-11 的酸式沸石。优选沸石型烷基化催化剂是选自丝光沸石、ZSM-4、ZSM-12、ZSM-20、硅铝钾沸石、gemelinite 和钙霞石的酸式沸石。特别优选的沸石型烷基化催化剂具有 NES 沸石结构类型的沸石,包括同型骨架结构的沸石如 US-A-6111158 所公开的 NU-87 和 gottardiite。具有 NES 沸石结构类型的沸石能够对 2-芳基-烷烃给出很好的选择性。适宜的沸石型烷基化催化剂的进一步实例已在 WO-A-99/05082 中给出。

沸石型烷基化催化剂的 Si/Al 摩尔比适宜为至少 5:1 且适宜至多 500:1、特别是至多 100:1。特别是当沸石型烷基化催化剂是 NES 沸石结构类型时, Si/Al 摩尔比优选在从 5:1 到 25:1 的范围、更优选从 10:1 到 20:1 的范围。沸石型烷基化催化剂的 Si/Al 摩尔比的意思是 SiO₄ 四面体与 AlO₄ 四面体的摩尔比,即 Si/Al 骨架的摩尔比。

沸石型烷基化催化剂优选有至少一部分阳离子活性点被除碱金属或碱土金属之外的其它阴离子所占据。这类取代阴离子可以是选自例如铵、氢和稀土金属的一或多种。在优选的实施方案中,沸石型烷基化催化剂至少部分是氢式即酸式的、尤其完全是氢式的。适宜有至少 10%、优选至少 50%、更优选至少 90% 的阳离子活性点被氢离子所占据。实际上,通常至多 99%、更通常至多 95% 的阳离子活性点被氢离子所占据。通常是通过用氢离子前体如铵与碱金属离子或另外离子进行离子交换,经煅烧得到氢形式的方法来实现这一目的。

优选沸石型烷基化催化剂以球粒形状使用,包括至少 1%w、一般至少 50%w、优选至少 90%w 的沸石型烷基化催化剂。球粒中可存在

常规粘结剂。适用的常规粘结剂可以是无机材料如粘土、氧化硅和或金属氧化物。沸石型烷基化催化剂可以与其它材料如多孔性基质材料复合，例如与氧化铝、氧化硅/氧化铝、氧化硅/氧化镁、氧化硅/氧化锆和氧化硅/氧化钛、氧化硅/氧化铝/氧化钛以及氧化硅/氧化铝/氧化锆复合。

WO-A-99/05082 中给出了将沸石型烷基化催化剂或其前体进行处理来制备活性形式的沸石型烷基化催化剂的方法。这些处理方法的实例是离子交换反应法、脱铝法、蒸汽法、空气、氢气或惰性气体中煅烧法和活化法。

相对于所用支化烯烃的重量，适宜的沸石型烷基化催化剂用量从 0.5-100%w、优选从 1-50%w。

通过将支化烯烃与芳烃接触来制备支化烷基芳烃的反应可在包括反应温度可选范围很宽的烷基化条件下进行，反应温度适宜选定在 30-300℃范围、更适宜 100-250℃范围。

烷基化反应混合物的后处理过程可用本领域已知方法实施。例如，通过过滤或离心分离过程将固体催化剂从反应混合物中脱除。未反应烃如支化烯烃、任何过量引入的芳烃或链烷烃可通过蒸馏过程移出。

按本发明制备的通用类型支化烷基芳烃化合物可用化学式 R-A 表示，其中 R 代表一个由本发明支化烯烃通过加上一个氢原子得到基团，所述支化烯烃的碳原子数范围在 7-35、特别是 7-18、更特别是 10-18、最特别是 11-14，A 代表一个芳族烃基、特别是苯基。

本发明的支化烷基芳烃化合物可用任何磺化方法进行磺化。这类方法的实例包括用硫酸、氯磺酸、发烟硫酸和三氧化硫进行的磺化，包括使用空气/三氧化硫混合物的优选磺化方法的详情可从 US-A-3427342 中获知。

磺化后可使用任何便利的后处理方法。可用碱将磺化反应混合物中和来形成盐形式的（支化烷基）芳基磺酸盐。适宜的碱是碱金属和碱土金属的氢氧化物及氢氧化铵，以提供如下所述盐的阳离子 M。

按本发明制备的通用类型（支化烷基）芳基磺酸盐可用化学式（R

$-A'-SO_3)_nM$ 表示, 其中 R 代表一个由本发明支化烯烃通过加上一个氢原子得到基团, 所述支化烯烃的碳原子数范围在 7-35、特别是 7-18、更特别是 10-18、最特别是 11-14, A' 代表一个二价芳族烃基、特别是亚苯基, M 是选自碱金属离子、碱土金属离子、铵离子的阳离子及其混合物, 且 n 是一个取决于阳离子 M 价数以使总电荷为零的数。铵离子可衍生自有 1、2 或 3 个有机基连接氮原子的有机胺。适宜的铵离子衍生自单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。优选铵离子是式 NH_4^+ 的铵。在优选实施方案中, M 代表钾或镁, 钾离子可促进(支化烷基)芳基磺酸盐的水溶性, 镁可促进它们在软水中的性能。

按本发明制备的(支化烷基)芳基磺酸盐表面活性剂可在各种用途中用作表面活性剂, 包括洗涤剂配方如粒状洗衣剂配方、液体洗衣剂配方、液体洗碗剂配方、和在各种配方中用作表面活性剂如一般目的清洗剂、液体肥皂、香波和液体擦净剂。(支化烷基)芳基磺酸盐在洗涤剂配方、特别是洗衣剂配方中有特殊应用。这些配方中除(支化烷基)芳基磺酸盐表面活性剂本身外, 通常包括数种组分: 其它离子型、非离子型、两性或阳离子型表面活性剂, 助洗剂、辅助性助洗剂(聚羧酸酯), 漂白剂及其活化剂, 泡沫抑制剂, 酶, 防变灰剂, 荧光增白剂和稳定剂。

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

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

质。特别是称作 A 型沸石的配合物硅铝酸钠就非常适合此用途。

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

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

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

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

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

作为防变灰剂，优选使用有机性质的水溶性胶体。实例是水溶性聚阴离子型聚合物如丙烯酸和马来酸的聚合物和共聚物，纤维素衍生物如羧甲基纤维素、甲基和羟乙基纤维素。

按本发明制备（支化烷基）芳基磺酸盐表面活性剂还能在人身护理产品、提高油回收率用途和去除海面 and 内陆河道、水渠和湖泊的溢油用途中有很好的应用。

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

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

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

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

以下实施例将例示说明本发明范围内的特性。

实施例 1（预备例）

通过在 350℃ 的温度和 6000kPa a（60 bar a）的压力下，将含至少 5 个碳原子线性链烷烃且包括少量含氧化合物的费-托烃混合物在氢气存在下与担载于氧化硅-氧化铝的钯催化剂（0.5%w Pd，55%w Al₂O₃，45%w SiO₂）接触，使该烃混合物置于加氢裂化和加氢异构化条件下处理，所用的液时空速为 0.5 l/l/h，氢气与蜡进料的比例为 400NI/l（20℃ 下液体体积，“NI”是指 0℃、100kPa（1bar）下的气体体积）。

加氢裂化和加氢异构化产物料流通过蒸馏法和 5A 沸石分子筛分离法进行分馏，以便得到由碳数在 10-15 范围的支化和线性链烷烃组成的异构链烷烃组合物。平均每个分子的支链数为 1.9。甲基支链数为总支链数的 60%。乙基支链数为总支链数的 15%。异构链烷烃组合物中存在的支化链烷烃量多于链烷烃组合物重量的 96%w，异构链烷烃组合物中存在的线性链烷烃量少于链烷烃组合物重量的 4%w。

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

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

将烯烃馏分与苯在烷基化条件下进行反应，苯与烯烃的摩尔比为

20, 温度为 190℃, 酸式丝光沸石催化剂的用量为烯烃馏分重量的 15%w。

将烷基化产物分离出来并过滤提纯, 蒸馏脱除挥发性组分。

然后将分离、纯化后的烷基化产物用已知方法磺化。

实施例 2 (预备例)

重复实施例 1 的步骤, 但略去分子筛分离步骤。以异构链烷烃组合物的重量计, 所得异构链烷烃组合物中存在的支化链烷烃量是 70%w, 所得异构链烷烃组合物中存在的线性链烷烃量是 30%w。所得异构链烷烃组合物中平均每个链烷烃分子的支链数为 1.3。本例的异构链烷烃组合物的其它方面与实施例 1 的相同。

实施例 3 (预备例)

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

实施例 4 (预备例)

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

实施例 5-8 (预备例)

重复实施例 1-4 的步骤, 但每种情况下所得链烷烃组合物是由碳原子数在 10-14 范围而不是 10-15 范围的支化和线性链烷烃组成。所得异构链烷烃组合物的其它方面分别如实施例 1-4 所示。

实施例 9-16 (预备例)

重复实施例 1-8 的步骤, 但各实施例都略去从脱氢产物中除去链烷烃的步骤, 而是换成通过蒸馏从烷基化产物中脱除链烷烃。在每个实施例中得到无链烷烃的烷基化产物, 然后进行磺化。

实施例 17

将以甲烷和合成气 (H_2 和 CO) 作为起始原料经聚合反应生产的 C_{9-22} 支化链烷进行加氢裂化, 生成支化链烷烃, 蒸馏进行分离并收集馏分。分析每种馏分的碳数分布。根据分析结果, 将选定的馏分调合到一起, 以满足如下碳数分布规格要求: $<10\% C_{10}$, $<2\% C_{14}$, 其余为 $C_{11}-C_{13}$ (下文统称 $C_{11}-C_{13}$ 链烷烃)。

下列分析数据包含所得支化链烷烃的相关结构信息。注意: 下表中的样品 A 和 B 是不同时间分析的同一样品。样品 B 应该更准确, 因为它更新一些, 反映了随时代的发展在分析方法方面的某些小改进。

将 $C_{11}-C_{13}$ 样品基本用已知的脱氢技术进行脱氢处理。为进行 NMR 分析试验并证实脱氢过程不会对所得烯烃的骨架造成任何显著变化, 将所得产物用市购的负载于碳的铂催化剂进行再加氢处理, 得到产物, 即表中的样品 C 用与分析样品 A 和 B 的相同方法进行分析。结果包含在第一表的 C 栏和第一组 NMR 数据中。

样品	A	B	C	参比 1	参比 2
支化链烷烃/线性链烷烃	1.9	1.8	1.8	2.6	2.6
mmp 链烷烃/线性链烷烃	0.9	0.9	0.9	2.4	2.5
高支化链烷烃/线性链烷烃	1.0	0.9	0.9	0.1	0.1

NMR 和色谱数据给出碳链长度分布和结构信息:

脱氢链烷烃的 NMR 支化分析

烷烃链中的碳数 12(由 GC 数据获知)

支化指数 1.1

%支链分类总计

C1 (甲基) 79.3

C2 (乙基) 19.4

C3+ (丙基+) 1.3

再加氢链烷烃的 NMR 支化分析

烷烃链中的碳数 12(由 GC 数据

获知)

支化指数	1.1
%支链分类总计	
C1 (甲基)	73.7
C2 (乙基)	21.6
C3+ (丙基+)	4.6

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

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

目标样品的 NMR 分析表明季碳原子含量低于 0.5%。已知含季碳原子的分子很难生物降解。因此, 季碳原子含量低于 0.5%能使这些材料很适合且能快速生物降解。

实施例 18

采用实施例 17 所述步骤, 测定竞争产物中所含醇分子的季碳含量。竞争产物是高甲基支化的醇, 是通过丙烯低聚后再进行醛化反应使烯烃转化为高甲基支化烷基芳烃的方法制备的。季碳含量约为 0.6。US-A-5112519 描述此产物为“已知可用于润滑剂和洗涤剂配方的不要求快速生物降解的高甲基支化的三癸醇”。

实施例 19 (预备例)

来自实施例 17 的 C₁₁-C₁₃ 链烷烃置于实施例 1 所列条件下处理,

生成无链烷烃的烯烃馏分。

将烯烃馏分与苯在烷基化条件下反应，苯与烯烃的摩尔比为 20，温度为 190℃，酸式丝光沸石催化剂的用量为烯烃馏分重量的 15%w。

将烷基化产物分离出来并过滤提纯，蒸馏脱除挥发性组分。然后将分离、纯化后的烷基化产物用已知方法磺化。

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