

[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 200480037813.2

[51] Int. Cl.

C07C 2/66 (2006.01)
C07C 303/06 (2006.01)
C11D 1/22 (2006.01)
C11D 11/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1997611A

[22] 申请日 2004.12.17

[21] 申请号 200480037813.2

[30] 优先权

[32] 2003.12.19 [33] DE [31] 10360026.4

[86] 国际申请 PCT/EP2004/014444 2004.12.17

[87] 国际公布 WO2005/061447 德 2005.7.7

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.19

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 N·博特克 J·特罗皮施

T·纳贝舒伯 J·斯特凡

M·勒佩尔 T·海德曼

U·施泰因布伦纳 R·本福尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

烷基芳基化合物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及烷基芳基化合物的制备方法，包括如下阶段：a) 在置换反应催化剂上使 C_4/C_5 - 烯烃混合物反应，制备包含 2 - 戊烯的 C_{4-8} - 烯烃混合物，并任选地分离 C_{4-8} - 烯烃混合物；b) 分离 5 - 100% 的由阶段 a) 获得的 2 - 戊烯，随后在异构化催化剂上反应得到 2 - 戊烯和 1 - 戊烯的混合物，将该混合物返回到阶段 a)；c) 将阶段 b) 获得的 C_{4-8} - 烯烃混合物在分离工艺后进行二聚反应，得到含有 C_{8-16} - 烯烃的混合物，分离这些 C_{8-16} - 烯烃和任选地分离部分后面的物流；d) 将在阶段 c) 获得的 C_{8-16} - 烯烃混合物或部分物流在烷基化催化剂存在下与芳烃反应，形成烷基芳族化合物，其中在反应前可以另外添加 0 - 60 重量% 的直链烯烃，相对于在阶段 c) 获得的 C_{8-16} - 烯烃混合物计；e) 任选地磺化阶段 d) 获得的烷基芳族化合物并且中和得到烷

基芳基磺酸盐，其中在磺化反应前，在阶段 d) 没有发生掺混的情况下，可以另外添加 0 - 60 重量% 的直链烷基苯，相对于阶段 d) 获得的烷基芳族化合物计；f) 在阶段 d) 和阶段 e) 没有发生掺混的情况下，任选地将阶段 e) 获得的烷基芳基磺酸盐与 0 - 60 重量% 的直链烷基芳基磺酸盐混合，相对于阶段 e) 获得的烷基芳基磺酸盐计。

1. 一种制备烷基芳基化合物的方法，包括：

a) 在置换反应催化剂上使 C_4/C_5 -烯烃混合物反应，制备包含 2-戊烯的 C_{4-8} -烯烃混合物，并任选地移出 C_{4-8} -烯烃混合物，

b) 移出 5-100% 的存在于阶段 a) 中的 2-戊烯，随后在异构化催化剂上反应得到 2-戊烯和 1-戊烯的混合物，将该混合物返回到阶段 a)，

c) 将阶段 b) 获得的 C_{4-8} -烯烃混合物进行二聚反应，随后在二聚作用催化剂的存在下移出，得到含有 C_{8-16} -烯烃的混合物，移出这些 C_{8-16} -烯烃和任选地移出其部分物流，

d) 将在阶段 c) 获得的 C_{8-16} -烯烃混合物或所述部分物流在烷基化催化剂存在下与芳烃反应，形成烷基芳族化合物，其中在反应前可以另外添加 0-60 重量% 的直链烯烃，基于在阶段 c) 获得的 C_{8-16} -烯烃混合物计，

e) 阶段 d) 获得的烷基芳族化合物任选地磺化并且中和，得到烷基芳基磺酸盐，其中在磺化反应前，在阶段 d) 没有发生掺混的情况下，可以另外添加 0-60 重量% 的直链烷基苯，基于阶段 d) 获得的烷基芳族化合物计，

f) 在阶段 d) 和阶段 e) 没有发生掺混的情况下，任选地将阶段 e) 获得的烷基芳基磺酸盐与 0-60 重量% 的直链烷基芳基磺酸盐混合，基于阶段 e) 获得的烷基芳基磺酸盐计。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中在阶段 d)、e) 和 f) 的至少一个中加入 5-60 重量% 的直链化合物，在每种情况下基于前面阶段中存在的混合物计，且添加的总量不超过 80 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中在阶段 a) 中的置换反应催化剂是选自元素周期表中 VIb 族、VIIb 族或 VIII 副族的金属的化合物，和/或在阶段 b) 中，使用包含元素周期表中 VIII 副族的至少一种元素的二聚反应催化剂。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其中在阶段 b) 中获得的二聚物-烯烃混合物具有 1-2.5 范围内的平均支化度。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的方法, 其中被引入阶段 c) 中的 C_{4-8} -烯烃混合物包含 0-10 摩尔%丁烯, 10-40 摩尔%戊烯, 60-80 摩尔%己烯, 5-30 摩尔%庚烯和 0-15 摩尔%辛烯, 总量是 100 摩尔%。

6. 根据权利要求 1-5 任一项的方法, 其中被引入阶段 d) 中的 C_{1-16} -烯烃混合物和/或部分物流包含少于 5 摩尔%的 $C_{<10}$ -烯烃, 5-15 摩尔%的 C_{10} -烯烃, 35-55 摩尔%的 C_{11} -烯烃, 25-45 摩尔%的 C_{12} -烯烃, 5-15 摩尔%的 C_{13} -烯烃和少于 5 摩尔%的 $C_{>13}$ -烯烃, 总量是 100 摩尔%。

7. 根据权利要求 1-6 任一项的方法, 其中在阶段 c) 中使用烷基化催化剂, 使得获得具有 1-3 个在烷基中 H/C 指数为 1 的碳原子的烷基芳族化合物。

8. 根据权利要求 1-7 的方法可获得的烷基芳基化合物或烷基芳基磺酸盐。

9. 根据权利要求 8 的烷基芳基磺酸盐用作表面活性剂的用途。

10. 一种洗涤剂或清洁剂, 它们除常规配料之外还包含根据权利要求 8 的烷基芳基磺酸盐。

烷基芳基化合物的制备方法

本申请涉及烷基芳基化合物、特别是烷基芳基磺酸盐的制备方法，通过该方法可获得的烷基芳基化合物和烷基芳基磺酸盐，烷基芳基磺酸盐作为表面活性剂、优选在洗涤剂 and 清洁剂中作为表面活性剂的用途，以及包含它们的洗涤剂和清洁剂。

烷基苯磺酸盐(ABS)长期以来在洗涤剂和清洁剂中作为表面活性剂使用。随着基于四丙烯的这类表面活性剂的最初使用（然而四丙烯的可生物降解性差），主要为直链的烷基苯磺酸盐(LAS)在随后的时期已经制备出来并使用。然而，直链烷基苯磺酸盐不具备足够在所有领域使用的性能分布。

因此，例如改善它们的低温洗涤性能或它们在硬水中的性能将是有利的。同样期望的是可配制的能力，这源自磺酸盐的粘度和它们的溶解性。这些改善的性能通过轻度支化的化合物或轻度支化的化合物与直链化合物的混合物实现，不过必须达到合适的支化度和/或合适的混合度。过度的支化会削弱产品的可生物降解性。过于直链的产品相反地影响磺酸盐的粘度和溶解性。

此外，末端苯基烷烃(2-苯基烷烃和3-苯基烷烃)相对于内部苯基烷烃(4-, 5-, 6-等苯基烷烃)的比例对产品性能有一定作用。2-苯基含量大约30%以及2-和3-苯基含量约50%对于产品质量（溶解性、粘度、洗涤产品）可能是有利的。

具有太高的2-和3-苯基含量的表面活性剂可能有重要的缺点，即由于磺酸盐粘度的大幅增加，产品的可加工性受到损害。

此外，这些可能引起非最佳的溶解性行为。因此，例如，具有很高或很低的2-和3-苯基含量的LAS溶液的克拉夫特(Krafft)点与对于2-和3-

苯基含量的最优化选择相比高出约 10 -20℃。

根据本发明的方法提供了重要的优点,即通过使置换反应(metathesis)和二聚反应与 2-戊烯的中间异构化反应相结合,获得了独特的烯烃混合物,该混合物随着芳族化合物的烷基化反应、磺化反应以及中和反应,生产出以优异应用性能(溶解性、粘度、对水硬化剂的稳定性、洗涤性能、可生物降解性)的结合为特征的表面活性剂。关于烷基芳基磺酸盐的可生物降解性,比传统 LAS 较少程度地吸附到污水污泥上的化合物是特别有利的。

为此原因,已经开发出了具有一定支化程度的烷基苯磺酸盐。

WO 99 / 05241 涉及包含支化的烷基芳基磺酸盐作为表面活性剂的清洁剂。该烷基芳基磺酸盐是通过烯烃的二聚作用得到亚乙烯基烯烃,并且随后在择形催化剂例如 MOR 或 BEA 上进行苯的烷基化而获得的。此后跟随的是磺化反应。

WO 02 / 44114 涉及烷基芳基磺酸盐的制备方法,其中可通过不同方法获得的单支化 C₁₀₋₁₄ 烯烃在八面沸石类的沸石作为烷基化催化剂存在下与芳烃反应。C₁₀₋₁₄ 烯烃可以例如通过 C₄-烯烃混合物的置换反应,随后将得到的 2-戊烯和/或 3-己烯在二聚催化剂下进行二聚来制备。其它可选择的方法是萃取法、Fischer - Tropsch 合成法、二聚作用或烯烃的异构化。

WO 02 / 14266 涉及烷基芳基磺酸盐的制备方法,其中,首先进行 C₄-烯烃混合物的置换反应以制备 2-戊烯和/或 3-己烯,然后该产品进行二聚反应。然后在烷基化催化剂存在下进行烷基化反应,随后进行磺化反应和中和反应。

迄今烷基化反应使用的烯烃有时具备过高或过低的支化度,或者产生末端苯基烷烃与内部苯基烷烃的非最佳比率。第二,它们由昂贵的原材料例如丙烯或者 α -烯烃制备,并且有时候对表面活性剂制备有价值的烯烃级分的比例仅仅是约 20%。这导致了昂贵的加工步骤。DE - A 102 61 481(具备在先的优先权并且在本发明的优先权日未公布)涉及制备烷基芳基磺酸盐的方法,其中:

- a) 在置换反应催化剂下使 C₄-烯烃混合物反应,制备包含 2-

戊烯和/或 3-己烯的烯烃混合物，并任选地移出 2-戊烯和/或 3-己烯，

b) 将阶段 a) 获得的 2-戊烯和/或 3-己烯在二聚催化剂存在下二聚，得到包含 C_{10-12} 烯烃的混合物，移出 C_{10-12} 烯烃并移出 5-30 重量%的 C_{10-12} 烯烃的低沸点成分，基于被移出的 C_{10-12} 烯烃的量计。

c) 在阶段 b) 获得的 C_{10-12} 烯烃混合物在烷基化催化剂存在下与芳烃反应形成烷基芳族化合物，其中在反应前可以另外添加 0-60 重量%、优选 0-40 重量%的直链烯烃，基于在阶段 b) 获得的 C_{10-12} 烯烃混合物计，

d) 阶段 c) 获得的烷基芳族化合物进行磺化，并且中和，得到烷基芳基磺酸盐，其中在磺化反应前，在阶段 c) 中没有发生掺混的情况下，可以另外添加 0-60 重量%、优选 0-50 重量%的直链烷基苯，基于阶段 c) 获得的烷基芳族化合物计，

e) 在阶段 c) 和阶段 d) 没有发生掺混的情况下，任选地将阶段 d) 获得的烷基芳基磺酸盐与 0-60 重量%、优选 0-30 重量%的直链烷基芳基磺酸盐混合，基于阶段 d) 获得的烷基芳基磺酸盐计。

最后提到的方法并不是在任何场合都会得到显示所希望的性能范围的产品。

本发明的一个目的是提供制备烷基芳基化合物、特别是烷基芳基磺酸盐的方法，该烷基芳基磺酸盐是至少部分支化的并因此具备与已知化合物相比用于洗涤剂 and 清洁剂的有利性能。特别地，它们在制备和使用期间应该具备可生物降解性、对水硬化剂不敏感性、溶解性和粘度的合适性能分布。此外，烷基芳基磺酸盐应该可以以成本成效的方式制备。

上述目的根据本发明通过以下制备烷基芳基化合物的方法达到了，其中：

a) 在置换反应催化剂下使 C_4/C_5 -烯烃混合物反应，制备包含 2-戊烯的 C_{4-8} 烯烃混合物，并任选地移出 C_{4-8} 烯烃混合物，

b) 移出 5-100% 的存在于阶段 a) 中的 2-戊烯，随后在异构化催化剂上反应得到 2-戊烯和 1-戊烯的混合物，将该混合物

返回到阶段 a),

c) 在二聚反应催化剂存在下将阶段 b)获得的 C_{4-8} 烯烃混合物进行二聚反应并随后移出, 得到含有 C_{8-16} -烯烃的混合物, 移出这些 C_{8-16} -烯烃和任选地移出其中的部分物流,

d) 在阶段 c)获得的 C_{8-16} 烯烃混合物或部分物流在烷基化催化剂存在下与芳烃反应形成烷基芳族化合物, 其中在反应前可以另外添加 0-60 重量%的直链烯烃, 基于在阶段 c)获得的 C_{8-16} 烯烃混合物计,

e) 阶段 d)获得的烷基芳族化合物任选地磺化, 并且中和得到烷基芳基磺酸盐, 其中, 在阶段 d)不发生掺混的情况下, 在磺化反应前可以另外添加 0-60 重量%的直链烷基苯, 基于阶段 d)获得的烷基芳族化合物计,

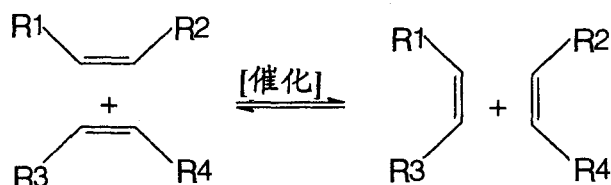
f) 在阶段 d)和阶段 e)不发生掺混的情况下, 任选地将阶段 e)获得的烷基芳基磺酸盐与 0-60 重量%的直链烷基芳基磺酸盐混合, 基于阶段 e)获得的烷基芳基磺酸盐计。

C_4/C_5 -烯烃的置换反应与随后 2-戊烯的异构化和二聚反应、以及芳烃的烷基化的结合, 使得在所述条件下使用合算的原材料和使得以高产率获得所需产品的制备过程成为可能。

已经发现根据本发明 C_4/C_5 -烯烃的置换反应得到产品, 该产品在 2-戊烯的部分异构化和再循环之后, 可以二聚得到轻微支化的 C_{8-16} -烯烃混合物。通过调整所需要的支化度, 例如通过选择性二聚或移出部分物流和/或添加直链烯烃, 这些混合物可以有利地用于芳烃的烷基化中, 从而得到产品, 该产品在磺化反应和中和反应之后制得了具备优异性能的表面活性剂, 特别是关于对硬度形成离子的敏感性、磺酸盐的溶解性、磺酸盐的粘度和它们的洗涤性能。此外, 本方法非常地成本有效, 因为产品流可以安排得如此灵活以至于没有副产品产生。由 C_4 物流开始, 随后由 C_4/C_5 物流开始的第一批 C_5 再循环, 根据本发明的置换反应产生了直链内烯烃, 其然后通过二聚反应步骤被转化成支化烯烃。

根据本发明方法的阶段 a) 是 C_4/C_5 -烯烃混合物在置换催化剂下的反应，制得 C_{4-8} -烯烃混合物，并任选地移出 C_{4-8} -烯烃。置换反应可以例如如 WO 00 / 39058 或 DE - A - 100 13253 中描述的进行。

烯烃置换反应(歧化作用)以最简单的方式描述了烯烃的可逆的金属-催化烯基转移作用，结果是 $C=C$ 双键的破坏或新形成，按照下式所示：



在无环烯烃的置换反应的特例中，自身置换反应与交叉或共置换反应之间是有区别的，在自身置换反应中，一种烯烃转化成不同摩尔质量的两种烯烃的混合物（例如：丙烯 → 乙烯 + 2-丁烯），交叉或共置换反应描述的是两种不同烯烃的反应（丙烯 + 1-丁烯 → 乙烯 + 2-戊烯）。如果反应物之一是乙烯，则通常使用的术语是乙烯醇分解。

合适的置换反应催化剂原则上是均相的和多相的过渡金属化合物，特别是元素周期表中 VI - VIII 副族的那些，以及其中存在这些化合物的均相和多相催化体系。

根据本发明可以使用由 C_4 物流开始的多种置换方法。

DE - A - 199 32 060 涉及通过包含 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯的起始物流反应制备 C_5 -/ C_6 -烯烃的方法，得到 C_{2-6} -烯烃的混合物。在该方法中，丙烯特别是由丁烯获得。另外己烯和甲基戊烯作为产品排出。在置换反应中不添加乙烯。任选地，在置换反应中形成的乙烯循环回到反应器中。

从包含烯属 C_4 烃的起始物流残液 II 制备任选地丙烯和己烯的优选方法包含：

a) 在包含至少一种元素周期表中副族 VIb、VIIb 或 VIII 族金属的化合物的置换催化剂存在下，进行置换反应，在此过程中存在于起始物流中的丁烯与乙烯发生反应，得到包含乙烯、丙烯、丁烯、2-戊烯、3-己烯和丁烷的混合物，其中，基于丁烯计可以使用不超过 0.6 mol 当量的乙烯，

b) 所得的出口物流先通过蒸馏分离, 得到任选地包含 $C_2 - C_3$ -烯烃的低沸点馏分 A, 以及包含 $C_4 - C_6$ -烯烃和丁烷的高沸点馏分,

c) 然后通过蒸馏分离任选地由 b) 获得的低沸点馏分 A, 得到含有乙烯的馏分和含有丙烯的馏分, 其中含有乙烯的馏分循环回到工艺步骤 a), 含有丙烯的馏分作为产品出料,

d) 然后通过蒸馏分离由 b) 获得的高沸点馏分, 得到包含丁烯和丁烷的低沸点馏分 B, 包含 2-戊烯的中沸点馏分 C 和包含 3-己烯的高沸点馏分 D,

e) 其中馏分 B 和任选地 C 被完全或部分再循环回到工艺步骤 a), 馏分 D 和任选地 C 作为产品出料。

一个供选择的由包含 C_4 -烯烃的烃物流(起始物流 C_4^-)制备 C_6 -烯烃的优选方法包括:

a) 在阶段 a) 中, 使物流 C_4^- 与包含至少一种元素周期表中副族 VIb、VIIb 或 VIII 族金属的化合物的置换催化剂接触, 其中至少部分 C_4 -烯烃反应成了 $C_2 - C_6$ -烯烃, 将在该方法中形成的包含 $C_2 - C_6$ -烯烃的物料流(物流 C_{2-6}^-) 与置换催化剂分离开,

b) 在阶段 b) 中, 通过蒸馏从物流 C_{2-6}^- 中移出乙烯, 如此制备包含 C_3 -到 C_6 -烯烃的物料流(物流 C_{3-6}^-) 和制备主要由乙烯组成的物料流(物流 C_2^-),

c) 在阶段 c) 中, 通过蒸馏将物流 C_{3-6}^- 分离成主要由丙烯组成的物料流(物流 C_3^-)、主要由 C_6 -烯烃组成的物料流(物流 C_6^-) 和一种或多种选自下列的物料流: 主要由 C_4 -烯烃组成的物料流(物流 C_4^-), 主要由 C_5 -烯烃组成的物料流(物流 C_5^-) 和主要由 C_4 -和 C_5 -烯烃组成的物料流(物流 $C_{4.5}^-$),

d) 在阶段 d) 中, 使用选自物流 C_4^- 、 C_5^- 和 $C_{4.5}^-$ 中的一种或多种物料流或其部分, 完全或部分地用于制备起始物流 C_4^- (循环物流), 并任选地将不是再循环物流的物流或其部分出料。

在这里, 按照与 EP-A 1069101 中所述一致的方法使起始物流 C_4^- 进行

置换反应。

该方法进行的附加条件是加入被部分异构化的 2-戊烯。

这里，根据阶段 a) 的置换反应优选在多相置换催化剂存在下进行，该置换催化剂不是异构化活性的或仅仅是轻微异构化活性的，且选自于施用于无机载体上的元素周期表中 VIb、VIIb 或 VIII 族金属的过渡金属化合物。

作为置换催化剂，优选的是使用在载体上的氧化铈，优选在 γ -氧化铝上或在 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ 混合载体上。

特别地，使用的催化剂是 $\text{Re}_2\text{O}_7 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，氧化铈含量是 1 - 20 重量%，优选 3 - 15 重量%，特别优选 6 - 12 重量%。

置换反应在液体工序中进行，优选温度 0 - 150℃，特别优选 20 - 80℃，压力 2 - 200 巴，特别优选 5 - 30 巴。

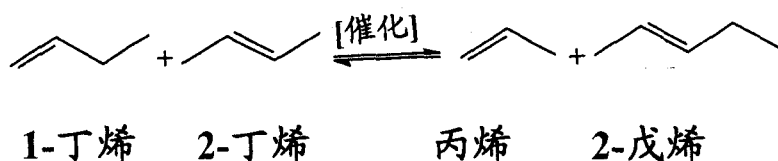
如果置换反应在气相中进行，则温度优选 20 - 300℃，特别优选 50 - 200℃。在这种情况下，压力优选 1 - 20 巴，特别优选 1 - 5 巴。关于该置换反应的详细信息同样在 EP - A 1069101 中给出。

在置换反应中形成的物流 C_{2-6} 的随后处理是在一开始描述的阶段 c) 和 d) 中进行。

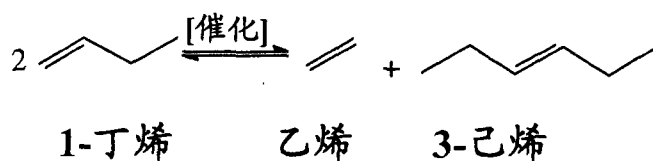
各个物流和馏分可以包含所述化合物/烯烃或由它们组成。在它们由这些物流或化合物组成的情况下，不能排除相对少量的其它烃的存在。

为了更详细地以不同的变化举例说明本发明的方法，将在置换反应器中发生的反应分成三个重要的单个反应：

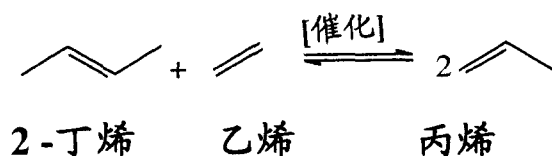
1. 1-丁烯与 2-丁烯的交叉置换反应



2. 1-丁烯的自身置换反应



3. 任选地 2-丁烯的乙烯醇解



部分异构化的 2-戊烯的再循环产生了进一步更长链的产品。

取决于对目标产品丙烯和己烯/庚烯/辛烯(术语己烯等尤其包括任何形成的异构体)或 2-戊烯的特殊需求,本方法的外部质量平衡可以按目标方式通过乙烯的变化使用来影响,或者通过循环某部分物流使平衡移动来影响。因此,例如 3-己烯的产率可以通过在置换步骤再循环 2-戊烯而抑制 1-丁烯与 2-丁烯的交叉置换反应来增加,这意味着在这里没有或仅有最小可能量的 1-丁烯被浪费。在接下来优选发生的 1-丁烯到 3-己烯的自身置换反应中,乙烯是另外形成的,其在随后的反应中与 2-丁烯反应得到有价值的产品丙烯。

包含 1-丁烯和 2-丁烯和任选地异丁烯的烯烃混合物尤其在各种裂化过程、例如蒸汽裂化或 FCC 裂化中作为 C₄ 馏分获得。作为选择,可能使用在丁烷的脱氢作用中产生或通过乙烯的二聚反应产生的丁烯混合物。在 C₄ 馏分中存在的丁烷具有惰性性能。二烯、炔或烯炔在根据本发明的置换反应步骤之前使用常规方法例如萃取法或选择加氢而除去。

本方法中使用的 C₄ 馏分的丁烯含量是 1-100 重量%,优选 60-90 重量%。丁烯含量在这里指的是 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯。

优选的是使用在蒸汽裂化或 FCC 裂化期间或在丁烷的脱氢作用期间产生的 C₄ 馏分。

在这里,使用的 C₄ 馏分优选是残液 II,其中 C₄ 物流在置换反应之前

通过在吸附器保护床上、优选在高表面积氧化铝或分子筛上进行适当处理而脱除麻烦的杂质。

在阶段 d) 中，分馏成低沸点馏分 B、中沸点馏分 C 和高沸点馏分 D 的操作可以例如在间壁塔内进行。在这里，低沸点馏分 B 在塔顶获得，中沸点馏分 C 通过中间出料获得，高沸点馏分 D 作为塔底产物获得。

将 5 - 100%、优选 20 - 80%、特别是 40 - 60% 由阶段 a) 获得的 2-戊烯移出，并且随后在异构化催化剂上转变为 2-戊烯和 1-戊烯的混合物，将产生的混合物返回到阶段 a) 中。作为结果，除亚甲基、乙烯和丙烯单元之外，丁基单元被引入置换反应中，因此另外产生了 2-己烯、3-庚烯和 4-辛烯作为产品。然后将丁烯、戊烯、己烯、庚烯和辛烯的混合物从置换/异构化单元排出，并引入到二聚反应中。优选地，该物流包含 0 - 10 摩尔% 丁烯，10 - 40% 戊烯，60 - 80% 己烯，5 - 30% 庚烯和 0 - 15% 辛烯，特别优选 0 - 5 摩尔% 丁烯，15 - 25% 戊烯，60 - 75% 己烯，10 - 30% 庚烯和 0 - 10% 辛烯，总量是 100 摩尔%。

在这里，置换反应优选在多相置换催化剂存在下进行，该置换催化剂不是异构化活性的或仅仅是轻微异构化活性的，且选自于施用于无机载体上的元素周期表中 VIb、VIIb 或 VIII 族金属的过渡金属化合物。

优选地，使用的置换催化剂是在载体上的氧化铈，优选在 γ -氧化铝上或在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 混合载体上。

特别地，使用的催化剂是 $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，氧化铈含量为 1 - 20 重量%，优选 3 - 15 重量%，特别优选 6 - 12 重量%。

置换反应在液体工序中进行，优选温度 0 - 150℃，特别优选 20 - 110℃，压力 2 - 200 巴，特别优选 5 - 40 巴。

如果置换反应在气相中进行，则温度优选 20 - 300℃，特别优选 50 - 200℃。在这种情况下压力优选 1 - 20 巴，特别优选 1 - 5 巴。

为了提高使用的催化剂、主要为载附催化剂的循环寿命，推荐使用在吸附剂床(防护床)上的进料纯化。防护床在这里用来干燥 C_4C_5 物流，并且除去可能在随后置换步骤中作为催化剂毒物的物质。优选的吸附剂材料是

Selexsorb CD 和 CDO, 还有 3Å 和 NaX 分子筛(13X)。纯化在干燥塔中进行, 温度与压力优选选择使得所有组分存在于液相中。任选地, 纯化步骤用于将随后置换步骤的进料预热。两个或更多个纯化步骤的结合或串联可以是有利的。

在置换步骤中压力和温度的选择使得所有反应物处于液相中(通常 = 0 - 150°C, 优选 20 - 80°C; $p = 2 - 200$ 巴)。然而, 作为选择, 特别在原料流具有比较高的异丁烯含量的情况下, 在气相进行反应和/或使用较低酸性的催化剂可能是有利的。

通常, 反应在 1 秒到 1 小时、优选 30 秒到 30 分钟后完成。其可以连续地或间歇地在反应器中进行, 例如加压气体容器、流动管或反应性蒸馏装置, 优选的是流动管。

阶段 b)

在阶段 b) 中, 移出阶段 a) 中获得的一些 2-戊烯, 将其在异构化催化剂上转变为 2-戊烯和 1-戊烯的混合物, 并将产生的混合物返回到阶段 a)。

2-戊烯到 1-戊烯的异构化是一个平衡反应。顺式 2-戊烯、反式 2-戊烯和 1-戊烯出现在平衡中。2-戊烯到 1-戊烯的反应是弱吸热性的, 意味着温度升高会使平衡朝 1-戊烯的方向移动。热力学数据在 D. Stull, "有机化合物的化学热力学", J. Wiley, New York 1969 中给出。

异构化优选在 100 - 500°C 之间的温度下发生。对异构化催化剂的选择没有进一步地限制, 只要它能够引起想要的异构化反应即可。例如碱性催化剂或基于沸石的催化剂用于此目的, 另外异构化反应也可以在含有贵金属的催化剂上在氢化条件下进行。

特别地, EP-A 0 718 036 描述了使用在氧化铝上的碱土金属氧化物作为催化剂。DE - A 33 190 99 列出了基于混和的氧化铝/氧化硅载体的催化剂, 其已经掺杂了碱土金属、硼族金属、镧系或铁族元素的氧化物。EP - A 0 419 630 公开了由多形态的镁/铝氧化物制备的催化剂。在 JP 57043055 中公开了被碱浸渍的 γ -氧化铝作为双键异构化催化剂。在 US 4,289,919 中

发现了由在氧化铝上的氧化锰组成的异构化催化剂。EP - A 0 234 498 描述了一种异构化催化剂，其中氧化镁、碱金属和锆分散在铝载体上。另外包含氧化钠和二氧化硅的氧化铝催化剂在 US 4,229,610 中有教导。

基于沸石的催化剂的实例可以在例如 EP-A 0 129 899 中发现，其教导使用 Pentasil 型的沸石。与碱金属或碱土金属交换的分子筛在 US 3,475,511 中描述。US 4,749,819 提到使用具有 8 -或 10 -环形槽结构的硅铝酸盐作为双键异构化催化剂。碱金属或碱土金属形式的沸石在 US 4,992,613 中公开。基于结晶硼硅酸盐的催化剂在 US 4,499,326 中描述。

阶段 c)

在阶段 c) 中，由阶段 b) 获得的 C_4/C_5 - 烯烃混合物在二聚反应催化剂存在下二聚得到 C_{8-16} - 烯烃混合物。

根据本发明产生的二聚烯烃混合物优选具有平均支化度在 1 - 2.5 范围内，尤其是 1 - 1.5，特别地 1 - 1.2。纯烯烃的支化度在这里定义为连接三个碳原子的碳原子数目加上两倍的连接四个碳原子的碳原子数目。纯烯烃的支化度在这里可以在全部氢化成烷烃后，通过 1H NMR 通过甲基相对于亚甲基和次甲基质子的信号积分迅速地测定。

对于烯烃的混合物，支化度用摩尔百分数加权重，从而计算平均支化度。

在这里摩尔分数理想地通过气相色谱法确定。

在烯烃中支化的类型优选使得在氢化之后，获得的不属于甲基 -、二甲基 -、乙基甲基 - 和二乙基 - 烷烃的烷烃少于 10%，优选少于 5%，特别优选少于 1%。这意味着支链仅仅是甲基和乙基支链。

根据本发明特别优选的实施方案，进行二聚反应使得催化作用直接产生所需要的相对于支化结构有益的组合物。

C_{8-16} - 烯烃在二聚反应中形成。由这一物流优选分离出部分物流（总物流的 59 - 99 摩尔%），该部分物流优选包含少于 5 摩尔%的 $C_{<10}$ ，5 - 15% 的 C_{10} ，35 - 55% 的 C_{11} ，25 - 45% 的 C_{12} ，5 - 15% 的 C_{13} 和 <5% 的 $C_{>13}$ ，

优选<2摩尔%的 $C_{<10}$, 5-15%的 C_{10} , 40-50%的 C_{11} , 30-50%的 C_{12} , 5-15%的 C_{13} 和<2%的 $C_{>13}$ 。总数是100摩尔%。优选选择进入异构化单元的物流,使得在异构化之后得到>70%、优选>80%的根据上述组合物的有价值产品。

这一烯烃物流然后在阶段 d) 中用于烷基化反应。

根据本发明的进一步实施方案,产生的 C_{8-16} -烯烃被移出,并且基于被移出的 C_{8-16} -烯烃计,移出5-30重量%、优选5-20重量%、尤其是直到10-20重量%的 C_{8-16} -烯烃的低沸点成分。低沸点成分是指用于分馏 C_{8-16} -烯烃混合物的术语,其在蒸馏过程中首先通过,或具有最低的沸点。所述的重量分数因而对应于在蒸馏过程中首先通过并因此能被分离的馏分。然而移出也可以通过任何其他适当的方法进行。特别地,进行分馏。作为依照本发明进行分离的结果,多支链的烯烃被部分地或优选全部从 C_{8-16} -烯烃混合物中移出。移出还可以这样进行,使得至少80%、优选至少90%、尤其是至少95%的二-或多支链的烯烃被分离。在阶段 c) 结束时的 C_{8-16} -烯烃混合物中,因此还存在直链和单支链的烯烃以及可能的较少部分的多支链烯烃。合适的分离方法和测定多支链烯烃含量的分析方法是本领域技术人员知道的。

所述实施方案可以与在阶段 d) 中加入直链烯烃、在阶段 e) 中加入直链烷基苯、在阶段 f) 中加入直链烷基芳基磺酸盐或者它们的组合相结合。然而也可能无需加入这些直链化合物。

如果在阶段 d)、e) 和/或 f) 加入直链化合物,则根据一个实施方案,有可能无需在阶段 c) 分离低沸点成分。

在二聚反应混合物中,可能存在<30重量%、优选<10重量%的烷烃和<5重量%的非 C_{8-16} -烯烃。

优选地,将存在于置换产品中的内部直链戊烯、己烯、庚烯和辛烯用于二聚反应。

二聚反应可以按均相催化或多相催化进行。均相催化的二聚反应相对于支化结构可以大幅度变化。除镍体系之外,也可以使用例如 Ti、Zr、Cr

或 Fe 体系，其能够以目标方式通过其它助催化剂和配体改进。

在没有过渡金属的情况下均相催化的二聚反应特别优选用烷基铝 AlR_3 来催化。当 α -烯烃在很温和的条件下有选择地与亚乙烯基反应时，相应的内烯烃的反应也可能在更激烈的条件下发生。在这里也形成了具有高亚乙烯基含量的二聚物。二-和三-支化异构体的比例非常低。

AlR_3 -催化的二聚反应优选在 $150 - 300^\circ\text{C}$ 的温度下进行，特别优选 $180 - 240^\circ\text{C}$ ，尤其是 $210 - 230^\circ\text{C}$ ，催化剂优选通过釜蒸馏分离并再循环到催化反应中。

对于多相催化，便利地是使用 VIII 副族金属的氧化物与在硅和二氧化钛载体材料上的氧化铝结合，例如从 DE - A - 43 39713 中可以得知。多相催化剂可以在固定床中使用（优选以粗糙微粒的形式， $1 - 1.5 \text{ mm}$ 碎片）或者以悬浮的方式使用（颗粒尺寸 $0.05 - 0.5 \text{ mm}$ ）。二聚反应在多相工序的情况下便利地在 $80 - 200^\circ\text{C}$ 的温度下，优选 $100 - 180^\circ\text{C}$ ，在反应温度下主导的压力下，任选地还在超出大气压力的保护气体下，在密闭体系中进行。为了达到最佳的转化，反应混合物反复地循环，连续地出料某部分循环产物并用起始材料替代。

在根据本发明的二聚反应中，获得了单不饱和烃的混合物，其组分主要具有两倍于起始烯烃的链长。

在根据本发明制备的 C_{12} -烯烃混合物中，主链优选在支化点带有甲基或乙基。

通过上述方法可获得的烯烃混合物(参照 WO 00 / 39058)代表有价值的中间体，尤其是对于如下所述的用于制备表面活性剂的支化烷基芳族化合物的制备而言。

阶段 d)

在阶段 d) 中，由阶段 c) 中获得的 C_{8-16} -烯烃混合物在烷基化催化剂存在下与芳烃反应形成烷基芳族化合物。

在阶段 d) 中使用的 C_{8-16} -烯烃混合物具有最优化的结构/线性。这意味

着支化度和支化的类型是最佳选择的,以便在阶段 d)中得到有利的烷基芳族化合物。在阶段 d)中使用的 C_{8-16} -烯烃混合物的调整可以通过混合直链烯烃来进行。然而优选地,代替直链烯烃的混合,更高度支化的烯烃被分离。特别优选地,在二聚反应中,将合适的催化剂与合适的加工方法结合以便获得最优化的 C_{8-16} -烯烃混合物。在此加工方法中,所需要的结构直接在烷基化反应中获得。在这种情况下,有可能无需混合直链烯烃和移出更加高度支化的烯烃。所述的加工方法的结合也是可能的。

如果在阶段 c)中进行了低沸点组分的移出,则在阶段 d)中如果需要,可以加入基于在阶段 c)中获得的 C_{8-16} -烯烃混合物计 0 - 60 重量%、优选 0 - 50 重量%、尤其是 0 - 30 重量%的直链烯烃。如果加入直链烯烃,则它们的量为至少 1 重量%,优选至少 5 重量%,尤其是至少 10 重量%。

如果,根据本发明的第二实施方案,在阶段 c)中没有移出低沸点组分,则在阶段 d)、e)和 f)的至少一个中要加入 5 - 60 重量%的直链化合物,在所有情况下基于在前面步骤中获得的混合物计。这意味着在阶段 d)中另外加入直链烯烃和/或在阶段 e)中另外加入直链烷基苯和/或在阶段 e)中另外加入烷基芳基磺酸盐。因此,直链化合物可以在阶段 c)、d)和 e)的每一步中加入,也可以在单个阶段或这些阶段的两个中加入。在阶段 c)中,可以因此加入 5 - 60 重量%、优选 10 - 50 重量%、尤其 10 - 30 重量%的直链烯烃,基于在阶段 c)中获得的 C_{0-12} -烯烃混合物计。

基于整个阶段 d)、e)和 f),优选加入至多 60 重量%、特别优选至多 40 重量%、尤其是至多 30 重量%的直链化合物。如果在这些阶段的一个中已经通过添加达到了最大量,则在其它的阶段中就无需加入直链化合物。

添加直链化合物的结果就是,烷基芳基磺酸盐的性能分布能够在各自所需要的应用领域和所需分布的有益的合成顺序之上调整。

在每种情况下提及的下限可以与在每种情况下提及的上限结合,得到根据本发明可能的范围。因此,优选的是使用能得到烷基芳族化合物的烷基化催化剂,该烷基芳族化合物具有 1-3 个在烷基中 H / C 指数为 1 的碳原子。

烷基化反应原则上可以在任何烷基化催化剂存在下进行。

尽管原则上可以使用 AlCl_3 和 HF , 但是多相或择形的催化剂更有优势。由于工厂安全和环境保护的原因, 现在优选的是固体催化剂, 包括例如用于德塔尔工艺 (DETAL process) 的氟化 Si / Al 催化剂, 很多择形催化剂和载体金属氧化物催化剂, 以及页硅酸盐和粘土。

在选择催化剂时, 尽管使用的进料具有较大影响, 但是一个重要的方面就是将由催化剂形成的化合物减到最少, 该催化剂是值得注意的, 因为它们包括在烷基中具有 H / C 指数为 0 的 C 原子。此外, 应该形成平均具有 1-3 个在烷基中 H / C 指数为 1 的 C 原子的化合物。这可以尤其通过选择合适的催化剂来达到, 该催化剂在一方面由于它们的几何学而抑制不希望得到的产物的形成, 另一方面允许足够的反应速率。

本发明的烷基芳族化合物在烷基 (侧链) 上具有特征含量的伯、仲、叔和季碳原子。这反映在在烷基中具有 H / C 指数为 0-3 的碳原子的数目上。在这里, H / C 指数定义为在烷基中每个碳原子上的质子的数目。优选地, 根据本发明的烷基芳族化合物混合物仅仅具有一小部分在烷基中 H / C 指数为 0 的碳原子。优选地, 在烷基中 H / C 指数为 0 的碳原子的比例 (从所有的化合物的平均值来讲) 是 $< 15\%$, 特别优选 $< 10\%$ 。在烷基中 H / C 指数为 0 的所有碳原子中, 烷基中 H / C 指数为 0 且同时与芳族化合物链接的碳原子的比例是 $> 80\%$, 优选 $> 90\%$, 特别优选 $> 95\%$ 。

优选地, 根据本发明的烷基芳族化合物混合物平均具有 1-3、优选 1-2.5、特别优选 1-2 个在侧链 (即不计算芳族碳原子) 中的、 H / C 指数为 1 的碳原子。具有三个这类碳原子的化合物的比例优选是 $< 30\%$, 特别优选 $< 20\%$, 尤其是 $< 10\%$ 。

具有特定 H / C 指数的碳原子的比例可以通过适当选择所使用的催化剂来控制。优选使用的能达到有利 H / C 分布的催化剂是丝光沸石、 β -沸石、L-沸石、MCM-58、MCM-68 和八面沸石。特别优选的是丝光沸石和八面沸石。

在选择催化剂时, 必须另外考虑它们的去活(化)趋势。在大多数情况

下，一维孔隙系统的缺点是孔会被工艺的降解产物或合成产物迅速堵塞。因此具有多维孔隙系统的催化剂是优选的。

使用的催化剂可以是天然的或合成来源的，该合成催化剂的性能可以通过文献中公知的方法（如离子交换作用、用水蒸汽吹扫、封闭酸中心、洗去额外的物质等等）在一定程度上调整。对于本发明而言，催化剂至少部分具有酸性特性是重要的。

催化剂可以是粉末或者模制品形式，取决于应用的类型。模制品基体的连接确保了足够的机械稳定性，尽管分子自由进入催化剂的活性组分是通过基体的充足孔率来保证的。这类模制品的制备在文献中是已知的并可以依照现有技术进行。

优选的反应工艺

烷基化反应如下进行，芳族化合物（芳族化合物的混合物）与烯烃（混合物）在合适的反应区中与催化剂接触而进行反应，在反应之后将反应混合物后处理并因此获得有价值的产物。

合适的反应区是例如管式反应器或搅拌槽反应器。如果催化剂为固态，则其可以作为浆液、作为固定床或作为流化床使用。作为催化蒸馏也是可能的。

反应物可以是液态和/或气态。

反应温度这样选择，使得在一方面尽可能完全地发生烯烃的转化，另一方面最小可能地形成副产品。温度控制的选择也决定性地取决于所选择的催化剂。反应温度可以在 50°C - 500°C 之间（优选 80°C - 350°C ，特别优选 80°C - 250°C ）。

反应压力由所选择的工艺（反应器类型）决定，在 0.1 - 100 巴之间，重时空速(WHSV)选择在 0.1 - 100 之间。该工艺通常在固有压力（体系的蒸气压）或以上进行。

反应物可以任选地用惰性物质稀释。惰性物质优选是石蜡。

芳族化合物：烯烃的摩尔比率通常调整在 1:1 和 100:1 之间（优选 2:1

- 20:1)。

芳族进料物质

可能的物质是式 Ar -R 的所有芳烃，其中 Ar 是单环的或二环的芳烃基，R 选自 H，C₁₋₅ 烷基，优选 C₁₋₃ 烷基，OH，OR 等等，优选 H 或 C₁₋₃ 烷基。优选的是苯和甲苯。

阶段 e)

在阶段 e) 中将由阶段 d) 获得的烷基芳族化合物磺化并中和，得到烷基芳基磺酸盐。

烷基芳基化合物通过下述步骤转化成烷基芳基磺酸盐：

1) 磺化反应(例如与 SO₃，发烟硫酸，氯磺酸等等反应，优选与 SO₃ 反应)和

2) 中和反应(例如与 Na、K、NH₄、Mg 化合物反应，优选与 Na 化合物反应)。

磺化反应和中和反应在文献中有充分地描述，并且依照现有技术进行。磺化反应优选在降膜式反应器中进行，不过也可以在搅拌釜反应器中进行。与 SO₃ 的磺化反应比与发烟硫酸的磺化反应更优先。

混合物

通过上述方法制备的化合物可以进一步原样加工，也可以预先与直链烷基芳基化合物混和，然后通入进一步的加工。为了简化此过程，也可以将用于上述其它烷基芳基化合物的制备的原材料直接与本发明中的原材料混和，然后进行本发明方法。因此，例如像描述的那样，将根据本发明方法的轻微支化的烯烃物流与直链烯烃混和是可取的。也可以使用烷基芳基磺酸的混合物或烷基芳基磺酸盐的混合物。关于由烷基芳基化合物制备的表面活性剂的产品质量的最优化，通常进行混和。

在阶段 e) 中可以在磺化反应之前另外加入直链烷基苯。它们的量为 0

-60 重量%，优选 0-50 重量%，尤其是 0-30 重量%。如果在阶段 c) 中没有移出低沸点成分，且在阶段 d) 和 f) 中没有添加直链化合物，则最低量是 5 重量%，优选 10 重量%。优选的是关于加入直链化合物总量的以上陈述。在直链烷基苯中，烷基的链长优选相应于在烷基芳族化合物中由阶段 c) 获得的烷基的链长。优选地，将直链(C₁₀-烷基)苯加入(C₁₀-烷基)苯，相应地将直链(C₁₂-烷基)苯加入(C₁₂-烷基)苯。

烷基化反应、磺化反应、中和反应的示范性的综述在“烷基芳基磺酸盐：历史，制备，分析和环境性能”，Surf. Sci. Ser. 56 (1996) 第 2 章，Marcel Dekker, New York 中给出，以及其中含有的参考书目。

阶段 f)

在阶段 f) 中，存在于阶段 e) 中的烷基芳基磺酸盐可以另外与直链烷基芳基磺酸盐混和。

在阶段 f) 中优选加入 0-60 重量%、特别优选 0-50 重量%、尤其是 0-30 重量%的直链烷基芳基磺酸盐。如果在阶段 c) 没有移出低沸点成分，且在阶段 d) 和 e) 没有添加直链化合物，则最低量优选是 5 重量%，优选至少 10 重量%。优选的是上面提及的用于添加直链化合物的优选总量。

在每种情况下所有的重量数据指的是在前面的步骤获得的混合物。

本发明还提供通过上述方法获得的烷基芳基磺酸盐。

根据本发明的烷基芳基磺酸盐优选用作表面活性剂，尤其是在洗涤剂 and 清洁剂中。本发明还提供包含上述烷基芳基磺酸盐以及常规配料的洗涤剂或清洁剂。

根据本发明的常规配料的非限制性的实例在例如 WO 02 / 44114 和 WO 02 / 14266 中列出。