

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MARCI
București



(11) **120404 B1**

(51) Int.Cl.

*C07C 31/125 (2006.01);
C07C 43/13 (2006.01);
C07C 305/06 (2006.01);
C07C 53/126 (2006.01);
C11D 1/72 (2006.01);
C11D 1/14 (2006.01);
C11D 1/29 (2006.01)*

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **99-00592**

(22) Data de depozit: **25.11.1997**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.01.2006** BOPI nr. 1/2006

(30) Prioritate:

26.11.1996 US 08/755843;
26.11.1996 US 08/755827

(41) Data publicării cererii:

30.12.1999 BOPI nr. 12/1999

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. EP 97/06694 25.11.1997

(87) Publicare internațională:

Nr. WO 98/23566 04.06.1998

(73) Titular:

• SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V., CAREL VAN
BYLANDTLAAN 30 NL 2596 HR, HAGA, NL

(72) Inventatori:

• KRAVETZ LOUIS, 4926 GLENEAGLES
DRIVE, TX 77084, HOUSTON, US;
• MURRAY BRENDAN DERMOT, 1118
STONEHILL DRIVE, TEXAS 77077,
HOUSTON, US;
• SINGLETON DAVID MICHAEL, 12622
ROCKY MEADOW DRIVE, TEXAS 77024,
HOUSTON, US

(74) Mandatar:

ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:

WO 85/02175; FR 1151630

(54) **COMPOZIȚIE DE ALCOOLI PRIMARI, CU GRAD RIDICAT DE
RAMIFICARE, PROCEDU DE OBȚINERE A ACESTEIA ȘI
COMPOZIȚIE DETERGENTĂ CARE O CONȚINE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de alcooli primari, cu grad ridicat de ramificare, de alcooxilați, sulfați și alcoxi sulfați, care are de la 8 până la 36 atomi de carbon și un număr mediu de ramificări pe moleculă, de 0,7 până la 3,0, ramificările menționate conținând metil, etil, ramificări terminale izopropil și mai puțin de 0,5% atomi de carbon cuaternar, la un procedeu de obținere a acesteia, constând în aducerea în contact a unei olefine

cuprinzând olefine lineare, cu cel puțin 7 atomi de carbon, cu un catalizator eficient pentru izomerizarea structurală și transformarea olefinei ramificată rezultată, precum și la o compoziție detergentă, destinată spălărilor la temperaturi joase de spălare, care conține compoziția de alcooli primari, menționată.

Revendicări: 29

Examinator. ing. IOANIȚESCU CEZARINA



Orice persoană interesată are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a hotărârii de acordare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii acesteia

RO 120404 B1

RO 120404 B1

1 Invenția se referă la invenția se referă la compoziție de alcooli primari, cu grad ridicat
de ramificare, de alcoxiolați, sulfați și alcoxi sulfați, obținuți pornind de la compoziția de alcooli
3 primari menționată, la procedee de obținere a acestora și la o compoziție detergentă utilizând
compoziția de alcooli primari, destinată spălărilor la temperaturi joase de spălare.

5 Alcoolii olefinelor cu catenă lungă, în special ai celor având aproximativ 10 până la
28 atomi de carbon, au importanță comercială considerabilă într-o varietate de aplicații care
7 includ detergenți, săpunuri, agenți tensioactivi, depresanți ai punctului de congelare în uleiuri
de lubrifiere. Acești alcooli sunt produși prin oricare dintre procedeele comerciale, cum ar fi
9 oxo sau hidroformilarea olefinelor cu catenă lungă. Alcoolii cu catenă lungă caracteristici sunt
alcoolii NEODOL disponibili comercial preparați de către Shell Chemical Company, alcoolii
11 EXXAL disponibili de la Exxon Chemical și alcoolii LIAL disponibili de la Enichem (NEODOL,
EXXAL și LIAL sunt mărci înregistrate).

13 În fabricarea alcoolilor NEODOL, o șarjă de olefină, predominant lineară, este supusă
hidroformilării, prin reacția monoxidului de carbon și hidrogenului, cu olefină, în prezența unui
15 catalizator oxo, pentru a forma un alcool. În compoziția de alcool rezultantă alcoolii primari
lineari sunt în exces de 80% din numărul moleculelor de alcool. Dintre alcoolii primari rami-
17 ficați din compoziție, majoritatea, dacă nu toți, au ramificarea la atomul de carbon C₂ față de
atomul de carbon legat de gruparea hidroxil. Acești alcooli pot fi transformați succesiv în
19 detergenți anionici sau neionici sau, în general, în agenți de suprafață, prin sulfonarea sau
respectiv etoxilarea alcoolului. Se cunosc, de asemenea, agenți de suprafață anionici pentru
21 detergenți tip alcool-etoxilați.

23 Linia de alcool NEODOL are un succes comercial considerabil în detergenți, pentru
că compozițiile alcoolilor NEODOL pot fi produse economic, cu randamente ridicate de
25 alcooli lineari. Există dorința de a utiliza alcoolii lineari ca intermediari pentru surfac-
tantați pentru detergenți deoarece, în general, alcoolii lineari sunt cunoscuți ca biodegra-
dabili, în timp ce alcool sulfonați cu catenă lungă ramificată prezintă biodegradabilitate scăzută.
27 Deoarece detergenții și săpunurile folosite de către consumatori pentru spălare sunt dever-
sate în cele din urmă în mediu ambiant, a fost bine recunoscută necesitatea asigurării unui
29 agent de suprafață sau detergent care să fie biodegradabil.

31 De exemplu, brevetul **SUA 5112519** descrie fabricarea unui agent de suprafață prin
oligomerizarea olefinelor C₃ și C₄ cu un catalizator ZSM-23 cu suprafață dezactivată pentru
33 a forma oligomeri, prin hidroformilarea oligomerului și recuperarea unei compoziții de alcool
semilinear, care are mai puțin de 1,4 ramificări metil și a căror ramificare este limitată la rami-
35 ficări metil. Alcoolul poate fi etoxilat și/sau sulfatat și s-a raportat că este biodegradabil și are
proprietăți îmbunătățite la temperatură scăzută comparativ cu alcoolul izotridecil. Menținerea
37 linearității compoziției de alcool la mai puțin de 1,4, precum și obținerea ramificării metil sunt
argumente importante pentru a realiza un agent de suprafață biodegradabil. Totuși, ar fi de
39 dorit să se obțină un agent de suprafață biodegradabil, fără limitarea ramificării la ramificări
metil, fără limitarea ramificării sub 1,4 și fără limitarea unilaterală la un singur catalizator
41 ZSM-23, cu suprafață dezactivată. De asemenea, dacă se dorește să se obțină o catenă
lungă prin catalizator, ar trebui să se realizeze un agent de suprafață biodegradabil fără a
43 dirija reacțiile de oligomerizare cu catalizatori de zeolit, care sunt costisitori și se pot cocsifica
progresiv sau se pot uza progresiv rapid.

45 Celălalt produs, EXXAL 13, este obținut prin oligomerizarea propilenei, cu catalizatori
acizi dintr-un interval larg de monoolefine, interval care are în medie 13 atomi de carbon
separați prin distilare, dar care conțin unele olefine în intervalul C₁₀₋₁₅. Olefina este supusă
47 apoi hidroformilării folosind un procedeu oxo. EXXAL 13 s-a raportat a fi un alcool tridecil
ramificat, cu 3-4 ramificări metil, cunoscut pentru utilizarea sa în lubrifianți și în acele for-

RO 120404 B1

mulări care nu necesită biodegradare rapidă. Aceasta deoarece EXXAL 13 se biodegradează doar lent. Cât timp o astfel de cantitate ridicată a ramificării nu este necesară, ar fi de dorit să se realizeze un agent de suprafață care să aibă un grad ridicat de ramificare pentru a asigura o capacitate de spălare a unui detergent care să fie totuși rapid biodegradabil.

Brevetul **SUA 5196625** descrie un procedeu de dimerizare pentru producerea olefinelor C_{10} până la C_{28} lineare și/sau mono-ramificate folosind catalizatori de dimerizare, pentru producerea detergentilor alchilbenzen sulfonați, biodegradabili, prin alchilarea olefinelor la benzen. Nu s-a făcut nici o mențiune a folosirii olefinelor dimerizate pentru prepararea alcoolilor. Suplimentar, solicitantul a raportat că este recunoscut în general că "alchil sulfonații aromatici lineari sau mono-ramificați sunt, în general, mult mai rapid biodegradați decât alchil sulfonații aromatici multiramificați și deci mult mai doriți ca detergenți". Pentru acest motiv, solicitantul a căutat să se asigure că olefinele preparate au fost în principal lineare și monoramificate. Din nou, s-a dorit să se prepare produse cu grad ridicat de ramificare, de la alcooli, care asigură unui detergent o bună capacitate de spălare și biodegradabilitate și fără legătură cu limitările privind procentul ramificării.

Solicitantul brevetului **SUA 4670606** a recomandat, de asemenea, utilizarea "detergentului cu oxo-alcooli lineari sau a celor în care fracțiunea lineară este atât de ridicată cât este posibil" pentru argumente de biodegradabilitate în domeniul detergentilor, în timp ce oxo-alcoolii care sunt înalt ramificați sunt doriți ca aditivi pentru uleiurile de lubrifiere, deoarece ramificarea depresează punctul de congelare al uleiului de lubrifiere. Astfel, invenția include și metodele pentru separarea celor doi dintr-un amestec.

Dorința de a prepara alcooli din olefine, în mare măsură, înalt lineari a fost exprimată de asemenea în brevetul **SUA 5488174**. Discutând problemele înregistrate de hidroformilarea catalizată cu carbonil de cobalt a olefinelor, solicitantul arată că prin acest procedeu se obține o compoziție care conține compuși ramificați când se pleacă de la olefine interne, dar care a fost indezirabilă în special datorită biodegradabilității scăzute. Astfel, solicitantul a recomandat utilizarea procedeelor catalitice prin care se produc amestecuri cu rapoarte ridicate linear/ramificare.

Așa cum s-a arătat anterior, linia de alcooli NEODOL înalt lineari, folosiți ca intermediari pentru producerea surfactanților pentru detergenți reprezintă o reușită comercială, în parte datorită înaltei linearității ce conduce la o biodegradare foarte rapidă. Cu toate acestea, mărirea gradului linearității mărește și hidrofobicitatea părții hidrofobe a catenei și, prin aceasta, scade solubilitatea în apă rece/capacitatea detergentă. În general, alcool sulfatați înalt lineari prezintă o solubilitate scăzută în apă rece/capacitate de spălare. Odată cu referirea la utilizarea compușilor biodegradabili sunt necesare și reglementări guvernamentale care să reducă temperaturile de spălare.

Astfel, există o necesitate din ce în ce mai mare pentru intermediari pe bază de alcooli care sunt atât biodegradabili, cât și cu bună capacitate de spălare la temperaturi de spălare scăzute. Soluția la această problemă nu este simplă precum creșterea ramificării alcoolului din olefine superioare, cu scopul de a scădea hidrofobicitatea și, prin aceasta creșterea încurajatoare a capacității de spălare în apă rece, deoarece, așa cum s-a arătat anterior, s-a recunoscut că, compușii ramificați prezintă biodegradabilitate scăzută.

Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea componentelor și a condițiilor de reacție, astfel încât, pe lângă biodegradabilitate, să se asigure și o capacitate de spălare în apă rece, îmbunătățită.

În primul rând, invenția se referă la o compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, care are de la 8 până la 36 atomi de carbon și un număr mediu de ramificări per moleculă de la 0,7 până la 3, ramificările menționate conținând etil și metil și mai puțin de 0,5% atomi de carbon cuaternari.

RO 120404 B1

1 Numărul mediu de ramificări per moleculă este situat între 1,0 și 3,0, de preferință,
între 1,5 și 2,3.

3 Compoziția de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conține mai puțin de 5%
alcooli lineari.

5 În compoziția de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform invenției, cel
puțin 40% din numărul ramificărilor în alcool sunt ramificări metil, iar 5% până la 30% din
7 numărul ramificărilor în alcool sunt ramificări etil.

Dintre ramificări, de la 5% până la 25% din numărul acestora sunt la atomul de car-
9 bon din poziția C_2 , raportat la atomul de carbon la care este legată gruparea hidroxil, mai pre-
ferabil, de la 10% până la 20% din numărul de ramificări la atomul de carbon din poziția C_2
11 iar de la 10% până la 50% din numărul de ramificări în poziția C_3 , mai preferabil, de la 15%
până la 30% din numărul de ramificări în poziția C_3 .

13 Compoziția de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform invenției, are cel
puțin 5% din ramificare de tip izopropil terminal.

15 Invenția se referă și la un procedeu pentru prepararea compoziției de alcool primar,
cu grad ridicat de ramificare, care cuprinde etapele de:

17 a) punere în contact a unei probe de olefină cuprinzând olefine lineare care au cel
puțin 7 atomi de carbon, cu un catalizator eficient pentru izomerizarea structurală a olefinei
19 lineare menționate, rezultând o olefină ramificată cu același număr de carbon; și

b) transformarea olefinei ramificate menționate în compoziția de alcool primar.

21 Catalizatorul de izomerizare structurală menționat cuprinde o sită moleculară având
cel puțin un canal cristalografic liber, cu diametru de-a lungul planurilor x și/sau y a vederii
23 [001] care se situează în intervalul de la 0,42 până la 0,70 nm, sita moleculară fiind, de
preferință, un zeolit având structura izotipic ferrieritică.

25 Termenul "izomerizare structurală", așa cum este folosit în prezenta, se referă la izo-
merizarea hidrocarburii în care catenele lineare sunt transformate, cel puțin în parte, în
27 catene ramificate cu același număr de atomi de carbon.

Invenția se mai referă și la un procedeu pentru prepararea compoziției de alcool
29 primar, care cuprinde etapele de:

31 a) dimerizare în prezența unui catalizator de dimerizare omogen a unei probe de ole-
fină cuprinzând o olefină C_6-C_{10} pentru a rezulta o olefină ramificată $C_{12}-C_{20}$; și

b) transformarea olefinei $C_{12}-C_{20}$ în compoziția de alcool primar.

33 Proba de olefină cuprinde cel puțin 90% olefine lineare și cel puțin 50% olefine
interne.

35 De preferință, cel puțin 85% în greutate sunt olefine C_6-C_{10} .

37 Dimerizarea se realizează într-o singură treaptă, iar catalizatorul de dimerizare
cuprinde o combinație a unui carboxilat de nichel cu o halogenură de alchil aluminiu sau o
combinație a unui chelat de nichel cu un alcoxid de alchil aluminiu.

39 Transformarea olefinei la alcool în etapa b) se efectuează prin hidroformilarea olefinei
cu monoxid de carbon și hidrogen, în prezența unui catalizator de hidroformilare.

41 Invenția se referă și la:

43 - o compoziție de alcool primar alcoxilat, cu grad ridicat de ramificare, care este rezul-
tatul reacției dintre compoziția de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, menționată
anterior cu un oxiran. Alcoxilatul este rezultatul reacției dintre compoziția de alcool primar,
45 cu grad ridicat de ramificare cu oxid de etilenă și este predominant etoxilat.

47 - o compoziție de alcool primar sulfatat, cu grad ridicat de ramificare, care este rezul-
tatul reacției de sulfatare a compoziției de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, mențio-
nată anterior;

RO 120404 B1

- o compoziție de alcool primar alcoxilat, sulfatat, cu grad ridicat de ramificare, care este rezultatul reacției de alcoxilare și sulfatare a compoziției de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare,	1
- o compoziție de alchil primar carboxilat, cu grad ridicat de ramificare, care este rezultatul reacției de oxidare a compoziției de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările de la 1 la 11.	3
Invenția se mai referă și la o compoziție detergentă, care cuprinde:	7
a) unul sau mai mulți agent(ți) tensioactiv(i), selectat(ți) din grupul constituit din compozițiile de alcool primar cu grad ridicat de ramificare alcoxilat, compozițiile de alcool primar cu grad ridicat de ramificare sulfatat, și compozițiile de alcool primar cu grad ridicat de ramificare alcoxilat sulfatat;	9
b) un bilder; și	11
c) opțional, unul sau mai mulți aditivi selectați din grupul constituit din agenți regulatori de spumă, enzime, agenți de albire, activatori de albire, agenți de albire optică, co-bilderi, hidrotropi și stabilizatori.	13
Bilderul menționat este ales din grupul constituit din carbonați de metal alcalin, silicați, sulfatați, policarboxilați, aminocarboxilați, nitrilotriacetați, hidroxicarboxilați, citrați, succinați, acizi alcan <i>di-</i> și policarboxilici substituiți sau nesubstituiți, aluminosilicați complecși și amestecuri ale acestora.	15
Agentul de albire menționat este ales din grupul constituit din perboratați, percarbonați, persulfatați, acizi peroxi organici și amestecuri ale acestora.	17
Activatorul de albire este ales din grupul constituit din amide ale acidului carboxilic, acizi carboxilici substituiți și amestecuri ale acestora.	19
Hidrotropul este ales din grupul constituit din săruri de metal alcalin ale acizilor aromatici sau acizilor alchil carboxilici, cloruri de metal alcalin, uree, mono- sau polialcanolamine și amestecuri ale acestora.	21
Compoziția detergentă, menționată, este condiționată sub formă de detergenți granulați pentru spălat rufe, detergenți lichizi pentru spălat rufe, detergenți pentru spălat vase, săpunuri, șampoane și detergenți de degresare.	23
Așa cum este folosit în prezenta, expresia "număr mediu de ramificări per catenă moleculară" se referă la numărul mediu de ramificări per molecula de alcool, așa cum s-a măsurat prin Rezonanță Magnetică Nucleară ^{13}C (^{13}C RMN), așa cum se va detalia în cele ce urmează. Numărul mediu de atomi de carbon în catenă s-a determinat prin cromatografie în gaz.	25
Mai multe referințe la procentul de ramificări la o poziție a carbonului dată, procentul de ramificări bazat pe tipurile de ramificări, numărul mediu de ramificări și procentul de atomi cuaternari se vor face în cuprinsul acestei descrieri și a revendicărilor. Aceste cantități se măsoară și se determină folosind o combinație a următoarelor trei tehnici ^{13}C RMN.	27
(1) Tehnica standard periodică inversă, folosește un impuls tip ^{13}C de 45-grade și un ciclu de 10 s întârziere (pentru a asigura rezultate cantitative, la soluția alcoolului ramificat în cloroform deuterat a fost adăugat un agent de relaxare a radicalului organic liber).	29
(2) Tehnica J-Modelated Spin Echo NMR (JMSE) folosește o întârziere 1/J a 8 ms (J este constanta de cuplare de 125 Hz între carbon și proton pentru acești alcooli alifatici). Această secvență deosebește carbonii cu un număr impar de protoni de cei care poartă un număr egal de protoni, de exemplu, CH_3/CH față de CH_2/Cq (Cq se referă la un carbon cuaternar).	31
(3) Tehnica RMN JMSE "quat-only-numai cuaternar" folosește o întârziere 1/2J de 4 ms care produce un spectru care conține semnale numai de la carboni cuaternari. Tehnica	33

RO 120404 B1

1 RMN JMSE, quat only, pentru detectarea atomilor de carbon cuaternari este suficient de sen-
sibilă pentru a detecta prezența celui la fel de mic precum 0,3 atomi % din atomii de carbon
3 cuaternari. Ca o treaptă suplimentară opțională, dacă se dorește confirmarea unei concluzii
a cercetării din rezultatele unui spectru cuaternar RMN JSME (quat only), de asemenea se
5 poate utiliza o secvență RMN DEPT-135. S-a constatat că secvența RMN DEPT-135 este
foarte utilă în diferențierea carbonilor cuaternari adevărați de carbonii protonați apăruți. Acest
7 lucru se datorează faptului că secvența DEPT-135 produce spectrul "opus" celui din
experimentul JMSE "quat-only". Cu toate că ultimul anulează toate semnalele exceptând car-
9 bonii cuaternari, DEPT-135 anulează exclusiv carbonii cuaternari. Combinația celor două
spectre este în consecință foarte utilă în identificarea carbonilor necuaternari în spectrul
11 JMSE "quat-only". Când ne referim la prezența sau absența atomilor de carbon cuaternar
pe tot cuprinsul acestei descrieri, totuși, înțelegem că, cantitatea dată sau absența carbo-
13 nului cuaternar este așa cum s-a măsurat prin metoda RMN JSME quat only. Dacă, opțional,
se dorește confirmarea rezultatelor, se poate folosi tehnica DEPT-135 pentru a confirma pre-
15 zența și cantitatea unui carbon cuaternar.

Evaluarea capacității detergente s-a efectuat pe baza testului standard pentru pulberi
17 (detergenți) de spălare cu densitate înaltă (HDLP) față de testul de redapunerea murdăriei.
Evaluările în exemplele de lucru s-au realizat folosind tehnica de radiomarcare de la Shell
19 Chemical Company la temperaturi indicate în Tabelul 3, la o duritate a apei de 150 ppm ca
CaCO₃ (CaCl₂/MgCl₂ = 3/2 per mol). Compozițiile de alcool primar, sulfatate, conform
21 invenției, au fost testate (pe o cupă de bază 1/4) pe un eșantion test de poliester/bumbac
65/35, impregnat permanent prin presare cu multisebum, cetansqualan și argilă. HDLP-urile
23 au fost testate la o concentrație de 0,74 g/l, conținând 27% în greutate compoziție de alcool
primar sulfatate, 46% în greutate component (zeolit-4A) și 27% carbonat de sodiu.

25 Compoziția de murdărie multisebum radiomarcate a fost după cum urmează:

Component	Marcare	% în greutate
Cetan	3H	12,5
Squalan	3H	12,5
Tristearina	3H	12,5
Ulei de arahide (arahidă)	3H	20
Colesterol	14C	7
Octadecanol	14C	8,0
Acid oleic	14C	15,0
Acid stearic	14C	15,0

37 S-a folosit un Terg-O-Tometer pentru a spăla mostrele de pânză la intervale de 15
min. Condițiile de spălare s-au reglat pentru a măsura atât capacitatea de spălare a unui
39 detergent în apă rece, la temperatura de 10°C, cât și capacitatea de spălare a unui detergent
în apă caldă la temperatura de 36°C. Viteza de agitare a fost de 100 rpm. Probele de pânze
41 murdărite 4" x 4" radiomarcate au fost spălate o dată cu Terg-O-Tometer și apoi au fost clă-
tite manual. Apele de spălare și de clătire s-au combinat pentru a măsura cantitatea de mur-
43 dărie de sebum îndepărtată. Pânzele au fost înregistrate pentru a măsura algila îndepărtată.

Pentru detalii privind metodele pentru capacitatea de spălare a unui detergent și
45 tehnicile de radiomarcare, se poate face referință la B.E. Gordon, H.Roddewig și W.T. Shebs,

RO 120404 B1

HAOCS, 44:289 (1967), W.T.Shebs și B.E.Gordon, JAOCS, 45:377 (1968) și W.T.Shebs și B.E.Shebs, <i>Radioizotope Techniques in Detergency</i> , Chapter 3, Marcerl Dekker, New York (1987).	1 3
Metodele pentru testarea biodegradării pentru măsurarea biodegradabilității sulfatilor din exemplul de lucru s-au realizat conform metodelor test stabilite în 40 CFR §796, 3200, cunoscute de asemenea ca metoda test OECD 301D. Prin biodegradabilitate primară a alcoolului sulfatat sau compozițiilor de alcool sulfatat se înțelege că compusul sau compoziția prezintă un oxigen biochimic impus de 60% (BOD-biochemical oxygen demand) sau mai mult în timp de 28 de zile și acest nivel trebuie îmbogățit în 10 zile de biodegradare cu 10 procente.	5 7 9
Compoziția de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform invenției, conține o lungime medie a catenei moleculei în intervalul de la 8-36 atomi de carbon. Pentru multe aplicații de agent tensioactiv, cum ar fi detergentii, compoziția de alcool conține o lungime medie a catenei de carbon, de 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 sau 21 atomi de carbon sau orice fracțiune zecimală între unul și altul, exprimat ca o medie în intervalul de la 11 până la 21 atomi de carbon. Numărul atomilor de carbon include atomi de carbon de-a lungul catenei principale, precum carbonii din ramificare.	11 13 15 17
De preferință, cel puțin 75% în greutate, mai preferabil, cel puțin 90% în greutate dintre moleculele din compoziția de alcool primar au lungimi de catene în intervalul de la 11 sau 21, încă mai preferabil de la 14 până la 18 atomi de carbon. Ca o trăsătură a invenției, numărul mediu al ramificărilor este de cel puțin 0,7, așa cum s-a definit și determinat anterior. Compozițiile având un număr mediu de ramificări de cel puțin 1,5, în special în intervalul de la 1,5 până la aproximativ 2,3, mai ales de la 1,7 până la 2,1, realizează un echilibru bun al capacității de spălare în apă rece și biodegradabilității când sunt sulfatate. Sulfatii de alcool lineari convenționali conțin un număr mediu de ramificări de numai 0,05 până la 0,4 și sunt rapid biodegradabili. Totuși, peste acest punct, introducerea unui grad mai ridicat de ramificări în scopul îmbunătățirii capacității de spălare a unui detergent în apă rece au dus la scăderea biodegradabilității testate. Compoziția de alcool primar a invenției, când este sulfatată, are avantajul introducerii unui număr mai mare de ramificări pentru a-i îmbunătăți proprietățile de spălare în apă rece fără pierderea biodegradabilității. Proprietățile în apă rece sunt îmbunătățite când cantitatea de ramificării este de cel puțin 1,5.	19 21 23 25 27 29 31
O trăsătură a invenției este de a asigura o compoziție de alcool primar cum s-a definit anterior, care are mai puțin de 0,5 atomi % cuaternari (Cq's), așa cum s-a măsurat printr-un ¹³ C-RMN numai cuaternar (quat-only) JMSE, modificat având o limită de detecție de 0,3 atom % sau mai mult și, preferabil, o compoziție de alcool primar care nu conține carbon cuaternar (Cq's), așa cum s-a măsurat prin această tehnică RMN. Pentru motive încă neînțelese clar, se crede că prezența unui carbon cuaternar într-o moleculă de alcool împiedică biodegradabilitatea acestei molecule speciale, sulfatate, de către organismele biologice. S-a găsit că alcoolii conținând 1 atom % carbon cuaternar sunt biodegradați cu viteze reduse. De asemenea, se crede că încercările de introducere a unui grad ridicat al ramificării a dus la formarea unui număr suficient de carbon cuaternar (Cq's) pentru a justifica împiedicarea biodegradării.	33 35 37 39 41
Într-o realizare preferată a invenției, mai puțin de 5%, sau mai preferat mai puțin decât 3% dintre moleculele de alcool din compoziția de alcool primar sunt alcooli lineari. Reducerea eficientă a numărului de alcooli lineari astfel încât o cantitate mică din compoziție rezultă prin introducerea ramificării la o materie primă olefină printr-o tehnică de izomerizare de structură sau dimerizare, folosind catalizatori eficienți, așa cum este descris în detaliu în cele ce urmează, are loc mai degrabă decât introducerea ramificării prin metode cum ar fi	43 45 47

RO 120404 B1

1 tehnici de oligomerizare catalizată cu acid a moleculelor de propilenă sau tehnici de oligo-
2 merizare catalizată cu zeolit. Într-o realizare mai preferată, compoziția de alcool primar
3 conține mai puțin de 3% alcooli lineari. Procentul moleculelor care sunt lineare poate fi deter-
minat prin cromatografie în gaz.

5 Când ramificarea se realizează prin izomerizare de structură, compoziția de alcooli
6 primari, cu grad ridicat deramificare, conform invenției poate fi caracterizată prin tehnica
7 RMN ca având de la 5 până la 25% ramificare în poziția carbon C_2 , față de atomul de carbon
8 de lângă hidroxil. Într-o realizare mai preferată, de la 10 până la 20% din numărul de rami-
9 ficări sunt la poziția C_2 , așa cum s-a determinat prin tehnica RMN. Compoziția de alcooli
10 primari, cu grad ridicat de ramificare, de asemenea, are în general de la 10% până la 50%
11 din numărul de ramificări în poziția C_3 , mai caracteristic, de la 15% până la 30% în poziția
12 C_3 , așa cum s-a determinat de asemenea prin tehnica RMN. Cuplat cu numărul de ramificări
13 observat la poziția C_2 , compoziția de alcooli primari, cu grad ridicat de ramificare conține, în
14 acest caz, o cantitate semnificativă din ramificări la pozițiile de carbon C_2 și C_3 .

15 Nu numai compoziția de alcooli primari, cu grad ridicat deramificare, conform invenției
16 are un număr semnificativ de ramificări la carbonul din pozițiile C_2 și C_3 , dar am observat, de
17 asemenea, prin tehnica RMN că mai multe dintre compozițiile de alcooli primari au cel puțin
18 5% ramificare tip izopropil terminal ceea ce înseamnă că ramificarea metil este în poziția
19 secundară la carbonul terminal din catenă, la carbonul legat de hidroxil. Am constatat, de
20 asemenea, că cel puțin 10% din ramificarea terminală tip izopropil în compoziția de alcooli
21 primari, cu grad ridicat deramificare este, în mod caracteristic în intervalul 10% până la 20%.
22 În olefinele hidroformilate tipice ale seriilor NEODOL, mai puțin decât 1% și de obicei 0,08%
23 dintre ramificări sunt ramificări izopropil terminale. Prin izomerizarea de structură a olefinei
24 conform invenției, totuși, compoziția de alcooli primari, cu grad ridicat deramificare conține
25 un procent ridicat de ramificări izopropil terminale față de numărul total de ramificări.

26 Considerând combinarea numărului de ramificări întâlnite la carbonii din pozițiile C_2 ,
27 C_3 și în poziția izopropil, într-o realizare îmbunătățită, conform invenției, cel puțin 20%, mai
28 preferabil cel puțin 30% dintre ramificări sunt concentrate la aceste poziții. Scopul invenției
29 este, totuși, de a realiza includerea ramificărilor de-a lungul lanțului carbonic. În altă realizare
30 preferată a invenției, numărul total de ramificări metil este de cel puțin 40% și chiar mai puțin
31 50%, din numărul total de ramificări, măsurate prin tehnica RMN descrisă anterior. Acest
32 procent include numărul total de ramificări metil observate prin tehnica RMN, descrisă
33 anterior, în pozițiile carbon C_1 până la C_3 față de gruparea hidroxil și în ramificarea grupării
izopropil terminală.

35 În mod semnificativ, am observat o creștere semnificativă a numărului de ramificări
36 metil față de alcoolii NEODOL. Numărul de ramificări etil poate varia între 5% și 30%, cel mai
37 caracteristic, de la 10% până la 20%, raportat la totalul tipurilor de ramificări detectate prin
38 RMN. Astfel, izomerizarea de structură a olefinelor produce atât ramificări metil, cât și etil și
39 acești alcooli, când sunt sulfatați, alcoilați, sau prin ambele reacții prezintă biodegradabilitate
40 și capacitatea de apărare mult îmbunătățită. Astfel, tipurile de catalizatori care pot fi utilizate
41 pentru a efectua izomerizarea de structură nu sunt restricționate la cele care vor produce
42 numai ramificări metil. Se crede că prezența unei varietăți a tipurilor de ramificație sporește
43 un echilibru total bun al proprietăților.

44 Olefinele folosite la alimentare pentru izomerizarea de structură sunt cel puțin
45 mono-olefine C_7 . Într-un interval preferat, partea olefină cuprinde mono-olefine C_7 până la
46 C_{35} . Olefinele în intervalul C_{11} până la C_{19} sunt considerate mai preferate pentru utilizare în
47 invenția de față, pentru a produce compoziții de alcool primar în intervalul C_{12} până la C_{20} ,
care sunt intervalele cele mai obișnuite pentru aplicațiile în detergenți. Ca o regulă generală,

RO 120404 B1

numărul de carbon cel mai ridicat a agentului tensioactiv derivat prezintă în mod vizibil îmbunătățirile proprietăților fizice și cele de formulare.	1
În general, olefinele în compoziția de alimentare sunt predominant lineare. În încercarea de a procesa o olefină predominant ramificată, care conține atomi de carbon cuaternari sau lungimi de lanț extrem de ridicate, vor fi necesare metode de separare după trecerea curentului de olefină de-a lungul patului de catalizator pentru a separa aceste specii din olefinele ramificate dorite. În timp ce olefina de alimentare conține unele olefine ramificate, olefina procesată pentru izomerizarea de structură conține de preferință, mai mult de aproximativ 50 procente, mai preferabil mai mult decât aproximativ 70% și mult mai preferabil mai mult decât aproximativ 80% molare în greutate sau mai mult de olefine lineare.	3 5 7 9
Olefina de alimentare, alimentată în general, nu constă din 100% olefine în intervalul de număr de carbon specificat, astfel încât puritatea nu este utilizabilă comercial. Olefina de alimentare are de obicei o distribuție a <i>mono</i> -olefinelor care are lungimi diferite de carbon, cu cel puțin 50% în greutate dintre olefine fiind în intervalul sau cifra de catenă de carbon stabilită, specificată totuși. Preferabil, olefina de alimentare va conține mai mult decât 70% în greutate, mai preferabil aproximativ 80% în greutate sau mai mult din <i>mono</i> -olefine într-un interval al numărului de carbon specificat (de exemplu, C ₇ până la C ₉ , C ₁₀ până la C ₁₂ , C ₁₁ până la C ₁₅ , C ₁₂ până la C ₁₃ , C ₁₅ până la C ₁₈ , etc.), restul de produs fiind olefină cu alt număr de carbon sau altă structură de carbon, diolefine, parafine, aromatice și alte impurități rezultate de la procedeul de sinteză. Localizarea legăturii duble nu este limitată. Compoziția olefinică de alimentare poate cuprinde α -olefine, olefine interne sau un amestec al acestora.	11 13 15 17 19 21
Seriile de produse Chevron Alpha Olefin (marcă înregistrată și vândute de Chevron Chemical Co.), fabrică predominant olefine lineare prin cracarea parafinei ceară. În Statele Unite, sunt comercializate produse olefinice comerciale fabricate prin oligomerizarea etilenei de către Shell Chemical Company, sub marca înregistrată NEODENE și de către Ethyl Corporation ca Ethyl Alpha-Olefins. Procedeul specific pentru prepararea olefinelor lineare din etilenă sunt descrise în brevetele US 3676523, 3686351, 3737475, 3825615 și 4020121 . În timp ce în majoritatea unor astfel de produse olefinice sunt cuprinse în mare măsură <i>alfa</i> -olefine, olefinele interne lineare sunt produse de asemenea comercial, de exemplu, prin clorurarea-dehidroclorurarea parafinelor, prin dehidrogenarea parafinelor și prin izomerizarea <i>alfa</i> -olefinelor. Produsele olefinice interne lineare în C ₈ până la C ₂₂ sunt comercializate de către Shell Chemical Company și de către Liquichemica Company.	23 25 27 29 31
Catalizatorul folosit pentru izomerizarea de structură conține - de preferință - un zeolit care are cel puțin un canal cristalografic liber cu un diametru în domeniul de la 0,42 până la 0,70 nm, măsurat la temperatura camerei, fără canal prezent, care are un diametru canal liber care este mai mare decât 0,70 nm.	33 35
Catalizatorul pentru izomerizare de structură trebuie să conțină cel puțin un canal cristalografic liber, care are un diametru la intrarea canalului, în intervalul fixat. Catalizatorul nu trebuie să aibă un diametru la intrarea în canal care să depășească 0,70 nanometri peste limita medie. Zeoliții care posedă diametre de canal mai mari decât 0,70 nm sunt susceptibili de aromatizare, oligomerizare, alchilare, cocsificare nedorite și formare de produse secundare. Pe de altă parte, dacă zeolitul nu conține un canal având un diametru liber de-a lungul planurilor atât x, cât și y de cel puțin 0,42 nm, mărimea canalului devine prea mică pentru a permite difuzia olefinei înăuntru și în afară din porul canalului, odată ce olefina devine ramificată. Astfel, zeolitul trebuie să aibă cel puțin un canal cu diametre libere ale acestuia în intervalul de 0,42 până la 0,70 nm. Toate celelalte specificații sunt preferate.	37 39 41 43 45
Fără legătură cu teoria, s-a crezut că molecula olefinei, datorită lungimii mari a lanțului de carbon, nu va intra în canalul zeolitului, va difuza prin el și va ieși pe la celălalt	47

RO 120404 B1

1 capăt al canalului. Cantitatea de ramificări măsurată la trecerea olefinei de alimentare prin
zeolit nu corespunde cu cantitatea teoretică a ramificărilor dacă fiecare moleculă trece prin
3 canale. Mai degrabă, s-a crezut că majoritatea olefinelor penetrează parțial canalul pentru
o distanță eficientă pentru ramificarea catenei prin canal și ieșirea ulterioară din canal odată
5 ce s-a izomerizat. În acest caz, moleculele de olefină în compoziție vor avea predominant
o structură care este ramificată la capetele lanțului de carbon a olefinei și substanțial lineară
7 către centrul moleculei, adică cel puțin 25% din carbonii din centru sunt neramificați. Scopul
invenției include, totuși, ramificarea în orice parte de-a lungul lanțului de carbon în parametrii
9 descriși anterior, referitor la structura moleculară.

Realizări preferate ale structurii zeolitului sunt descrise în brevetul **US 5510306**.
11 Structuri de zeolit sunt descrise de asemenea în *Atlas of Zeolite Structure Types*, de
W.M.Meier și D.H.Olson. Referitor la structură, într-o realizare preferată, catalizatorul conține
13 un canal care are diametre libere în intervalul mai mare decât 0,42 nm până la mai puțin
decât 0,70 nm de-a lungul planurilor atât x, cât și y, în vederea [001]. Zeoliții cu această
15 mărime de canal specificat se referă tipic la zeoliți mediu sau zeoliți cu canal intermediar și,
în mod caracteristic, au o structură canal inel cu membru 10-T (sau membru 12-T pliat)
17 având în vedere și un membru 9-T sau mai puțin (por mic) în alt scop. Nu există limită la
numărul de canale sau orientarea lor (paralel, intersecții neinterconectate sau interconectate
19 la orice unghi) în zeolit. De asemenea, nu există limită la mărimea canalelor care sunt în
exteriorul intervalului fixat în planurile atât x, cât și y, atât de lungi încât aceste alte canale
21 nu au diametru liber în planurile fie x, fie y, care este mai mare de 0,70 nm. De exemplu, în
scopul invenției intră și alte canale care au un diametru liber de 0,42 nm sau mai puțin, în
23 unul, fie x, fie y.

De asemenea, nu există limită în numărul dimensiunilor, una, două sau trei, pe care
25 sistemul de canal îl poate avea. În timp ce scopul invenției include doi sau trei zeoliți dimen-
sionali cu canale interconectate, care au orice mărime mai mică de 0,70 nm și care includ
27 cel puțin un canal cu intervalul fixat, pot exista circumstanțe limitate unde, de exemplu, α -ole-
finele se pot întâlni la intersecția canalelor interconectate și dimerizează sau oligomerizează,
29 depinzând printre alți factori, de mărimea olefinei, apropierea intersecției de interconectare
la intrările canalului, mărimea intersecției de interconectare, temperatura, vitezele de cur-
gere. În timp ce este puțin probabil că astfel de dimer ar difuza în afara zeolitului, dimerul
31 poate cocsifica catalizatorul sau poate craca în interiorul canalului, formând produs secundar
olefine care au ramificare cu carbon cuaternar. Astfel, sistemul de canal interconectat într-un
33 zeolit în două sau trei dimensiuni va avea diametre libere eficiente pentru a preveni formarea
dimerilor, trimerilor sau oligomerilor în condițiile de procedeu date, care, atunci când s-a cra-
35 cat, poate produce produse secundare ramificate, cuaternare. Într-o realizare preferată, toate
canalele de interconectare la canal cu intervalul fixat are diametre libere în ambele planuri
37 x și y de 0,42 nm sau mai puțin, cu scopul de a elimina posibilitatea ca două molecule de
olefină să se atingă una pe alta în zeolit și să dimerizeze sau să trimerizeze. Această pre-
39 ferințăse aplică, totuși, numai la canalele de interconectare. Un zeolit care conține mai mult
decât un canal, întâmplător unul, două sau trei dimensiunal sau egal intersecționat pe diferite
41 planuri, dar nu pe cel de interconectare, nu a ridicat posibilitatea dimerizării sau trimerizării,
43 deoarece canalele nu se ating. Astfel, nu există preferință pentru aceste tipuri de structuri,
atât timp cât sunt observate cerințele de bază arătate anterior.

45 Exemple de zeoliți, incluzând sitele moleculare, care pot fi folosite în procedeele din
prezenta invenție cu o mărime de canal între 0,42 și 0,70 nm, includ ferrierită, AIPO-31,
47 SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, FU-9, NU-10, NU-23, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48,
ZSM-50, ZSM-57, SUZ-4A, MeAPO-11, MeAPO-31, MeAPO-41, MeAPSO-11, MeAPSO-31

RO 120404 B1

și MeAPSO-41, MeAPSO-46, ELAPO-11, ELAPO-31, ELAPO-41, ELAPSO-11, ELAPSO-31 și ELAPSO-41, laumontită, cancrinită, ofretită, forma acidă a stilbitei, forma magneziu sau calciu a mordenitei și parteitei. Structurile izotipice al acestor descrieri, cunoscute sub alte nume, sunt considerate a fi echivalente. O privire de ansamblu care descrie pozițiile cadru al mai multor astfel de zeoliți este asigurată în *New Developments in Zeolite Science Technology*, "Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table", Flanigen și col. (Kodansha Ltd., Tokyo, Japan 1986).

Mai mulți zeoliți naturali cum ar fi ferrierita, heulandita și stilbita reprezintă o structură de por unu-dimensional cu o mărime de por la sau puțin mai mic decât aproximativ 0,42 nm diametru. Acești zeoliți pot fi convertiți la zeoliți cu mărimi de canal dorite mai mari prin îndepărtarea metalului alcalin sau metalului alcalino-pământos prin metode cunoscute în domeniu, cum ar fi prin schimbarea ionului amoniu, opțional urmat de calcinare, pentru a produce zeolitul în forma sa substanțial acidă. Vezi, de exemplu, brevetele **US 4795623** și **4942027**. Înlocuirea metalului alcalin sau alcalino-pământos cu forma acidă corespunzătoare lărgeste diametrul canalului. Se înțelege că diametrul sau "mărimea" canalului va însemna diametrul sau mărimea canalului eficientă pentru difuzie. Alternativ, zeoliți naturali cu o mărime de canal prea largă, cum ar fi unele forme de mordenită, pot fi modificate prin substituirea metalului alcalin cu ioni mai largi, cum ar fi metale alcalino-pământoase, pentru a reduce mărimea canalului, și astfel devin utili pentru procedeul acestei invenții.

Zeoliții preferați sunt, în special, cei care au structura cadru ferrieritică izotipică (sau homeotipică). Vezi *Atlas of Zeolite Types*, de W.M.Meier și D.H.Olson, publicată de Butterworth-Heinemann, ediția a treia, revizuită, 1992, pag. 98. Structural, proeminențele de ferrierite, găsite prin cristalografie cu raxe X, sunt canale paralele, care, în cadrul aluminosilicatului, sunt aproximativ eliptice în secțiune transversală. Exemple de astfel de zeoliți care au structură cadru ferrieritică izotipică includ ferrierită naturală și sintetică (pot fi ortorombic sau monoclinic), Sr-D, FU-9, (**EP B-55529**), ISI-6 (**US 4578259**), NU-23 (**EP A-103981**), ZSM-35 (**US 4016245**) și ZSM-38 (**US 4375573**). Zeolitul cel mai preferat este forma acidă a ferrieritei (H-ferrierită) și s-a considerat a fi substanțial unidimensional, având canale care merg paralel, cu canale eliptice având diametre libere de 0,42 x 0,54 nm de-a lungul planurilor x și y, în vederea [001], care este suficient de largă pentru a permite intrarea unei olefine lineare și să difuzeze afară, sau prin canalul izolefinei ramificată metil și suficient de mică pentru a întârzia formarea cocsului. Metode de preparare a diferitelor H-ferrierite sunt descrise în brevetele **US 4251499**, **4795623** și **4942027**.

Catalizatorul pentru izomerizare de structură, utilizat în procedeul de izomerizare din această invenție poate fi combinat cu un oxid refractar care servește ca material liant. Oxizii refractari corespunzători includ argile naturale cum ar fi bentonită, montmorilonită, atapulgită și caolin; alumină; silica; silica-alumină, alumină hidratată; bioxid de titan; bioxid de zirconiu și amestecurile acestora. Raportul în greutate al zeolitului față de materialul liant se situează de la aproximativ 10:90 până la aproximativ 99,5:0,5, preferabil de la aproximativ 75:25 până la aproximativ 99:1, mai preferat de la aproximativ 80:20 până la aproximativ 98:2 și preferat în mod deosebit, de la aproximativ 85:15 până la aproximativ 95:5 (bază anhidră).

De preferință, liantul este selectat de exemplu, din grupul constituit din silicați, aluminați, silica-aluminați și argile. Lianți mai preferați sunt aluminații, cum ar fi pseudoboehmitul, ca de exemplu aluminați gama și baierit. Acești lianți sunt disponibili comercial, gata pentru a fi folosiți la fabricarea catalizatorilor pe bază de alumină. LaRoche Chemicals, prin familia de aluminați VERSAL și Vista Chemical Company, prin aluminații săi CATAPAL, oferă pulberi de alumină corespunzătoare care pot fi folosite ca lianți în prepararea rapidă a catalizatorilor (VERSAL și CATAPAL sunt mărci înregistrate). Se preferă lianți de alumină

RO 120404 B1

1 pentru a fi folosiți în prepararea catalizatorului, mai ales când se utilizează extruderea, sunt
2 pulberi de alumină cu dispersabilitate ridicată. Astfel de aluminați cu dispersabilitate ridicată
3 au o dispersie mai mare decât 50% într-o dispersie apoasă acidă, având un conținut de acid
4 de 0,4 echivalenți în miligrame de acid (acetic) per gram de Al_2O_3 . O astfel de alumină înalt
5 dispersabilă este exemplificată prin tipul de alumină a firmei Vista CATAPAL D.

6 De preferință, catalizatorul pentru izomerizare de structură este de asemenea pre-
7 parat cu cel puțin un acid selectat din grupul constituit din acizi monocarboxilici și acizi anor-
8 ganici și cel puțin un acid organic cu cel puțin două grupări de acid carboxilic ("acid
9 policarboxilic"). Acidul monocarboxilic preferat include acidul monocarboxilic care are gru-
10 parea hidrocarbil substituită sau nesubstituită având 1 până la 20 atomi de carbon, care
11 poate fi alifatic, ciclic sau aromatic. Exemplele includ acid acetic, acid formic, acid propionic,
12 acid butiric, acid caproic, acid glicolic, acid lactic, acid hidroxilbutiric, acid hidroxiciclo-pen-
13 tanoic, acid salicilic, acid mandelic, acid benzoic și acizi grași. Acidul anorganic preferat
14 include acizi minerali cum ar fi acid azotic, acid fosforic, acid sulfuric și acid clorhidric.

15 Acidul policarboxilic preferat este un acid organic cu două sau mai multe grupări de
16 acid carboxilic, legat printr-o legătură carbon-carbon la un segment hidrocarbil. Legătura
17 poate fi la orice parte a segmentului hidrocarbil. De preferință acidul policarboxilic are un
18 segment hidrocarbil având de la 0 până la 10 atomi de carbon care poate fi alifatic, ciclic sau
19 aromatic. Segmentul hidrocarbil are 0 atomi de carbon pentru acid oxalic cu două grupări de
20 acid carboxilic atașate prin legătura carbon-carbon. Exemple de acizi policarboxilici includ,
21 de exemplu, acid tartric, acid citric, acid malic, acid oxalic, acid adipic, acid malonic, acid
22 galactaric, acid 1,2-ciclopentan dicarboxilic, acid maleic, acid fumaric, acid itaconic, acid
23 ftalic, acid tereftalic, acid fenilmalonic, acid hidroxiftalic, acid dihidroxifumaric, acid tricar-
24 balilic, acid benzen-1,3,5-tricarboxilic, acid izocitric, acid mucic și acid glutaric. Acizii poli-
25 carboxilici pot fi oricare izomer al acizilor enumerați anterior sau orice stereoisomer al acizilor
26 enumerați anterior. Acizii policarboxilici cu cel puțin două grupări de acid carboxilic și cel
27 puțin o grupare hidroxil sunt mai preferați. Cei mai preferați acizi secundari (adică, acizi
28 policarboxilici) sunt acidul citric, acidul tartric și acidul malic.

29 Opțional, în catalizatori pot fi încorporate direct metale care accelerează oxidarea
30 cocsului în prezența oxigenului la o temperatură mai mare de aproximativ 250°C. În timp ce
31 termenul "metal(e)" este folosit aici în legătură cu catalizatori de oxidare, aceste metale nu
32 vor fi necesare să fie în starea de oxidare zero-valent și în mai multe cazuri vor fi în stări de
33 oxidare mai ridicate. Astfel, "metalul(ele)" pot(poate) include, de preferință, oxizii la fel de
34 bine ca metalele. De preferință, metalul(e) care accelerează oxidarea cocsului folosite sunt
35 metalele de tranziție și pământurile rare. Mai preferabil, metalele care promovează oxidarea
36 de cocsificare sunt selectate din Grupele IB, VB, VIB, VIIB și VIII ale seriilor de metale tran-
37 ziționale ale Tabelului Periodic. Sunt preferate, în mod special, Pd, Pt, Ni, Co, Mn, Ag și Cr.
38 Cele mai preferate sunt metalele din grupa VIII paladiu și/sau platină. Cantitatea de metal
39 introdusă poate fi de aproximativ 2% în greutate, măsurată ca metal raportat la greutatea
40 totală a catalizatorului. Când se folosește platină și/sau paladiu, sunt preferate mai degrabă
41 cantități mici de metale încorporate în zeolit/liant. De preferință, platina și/sau paladiul se
42 folosesc în cantități de la 5 până la 3000 ppm în greutate, raportat la metal, din catalizatorul
43 final.

44 Într-o metodă preferată, catalizatorii rapizi pot fi preparați prin omogenizarea unui
45 amestec din cel puțin un zeolit, așa cum a definit în prezența, liant care conține alumină, apă,
46 cel puțin un acid monocarboxilic sau acid anorganic și cel puțin un acid policarboxilic într-un
47 vas sau un recipient care formează un pelet de amestec omogenizat amestecat și calcinarea
48 peletelor la temperaturi ridicate. Într-o realizare preferată, pulberea de zeolit sau pulberea

RO 120404 B1

care conține alumină este amestecată cu apă și cu unul sau mai mulți acizi monocarboxilici sau acizi anorganici (primul acid) și cu unul sau mai mulți acizi policarboxilici (al doilea acid) și, opțional, cu unul sau mai mulți compuși de metal care accelerează oxidarea cocsului, și amestecul care rezultă (pasta) se formează într-un pelet. Metalul care accelerează oxidarea cocsului poate fi impregnat alternativ.

De preferință, peletul se formează prin extrudare, dar poate fi format, de asemenea, într-o formă utilă catalitic, prin presare hidrostatică sau mecanic, prin presare în matriță sau formă. Când se utilizează extruderea, opțional, pot fi folosiți auxiliari de extrudare, cum ar fi derivați de celuloză, de exemplu, METHOCEL F4M hidroxipropil metilceluloza (METHOCEL este o marcă înregistrată) (fabricat de The Dow Chemical Company). Termenul "peleți", așa cum este folosit în prezenta invenție poate fi sub orice model sau formă atâta vreme cât materialele sunt consolidate. Peletele formate sunt calcinate la o temperatură care se situează de la un domeniu mai scăzut de la 200°C, preferabil de la 300°C, mai preferabil de la 450°C, până la un interval mai ridicat de până la 700°C, preferabil până la 600°C, mai preferabil, până la 525°C.

Raportul dintre primul acid față de cel de la doilea acid este, de preferință, în intervalul de la 1:60 până la 60:1, mai preferabil de la 1:10 până la 10:1. Cantitatea din primul acid folosit este într-o cantitate eficientă pentru a peptiza amestecul. De preferință, cantitatea primului acid folosit este de la 0,1 până la 6% în greutate, mai preferat de la 0,5 până la aproximativ 4% în greutate raportat la greutatea combinată a zeolitului și ligandului care conține alumina (baze solide anhidre). Aluminele cu dispersabilitate mai scăzută decât Vista CATAPAL D pot necesita cantități mai mari de acid pentru a le peptiza. Cantitatea din cel de la doilea acid utilizată este o cantitate eficientă pentru a accelera activitatea catalitică a catalizatorului care este de la 0,1 până la 6, preferabil de la 0,2 până la 4% în greutate raportat la greutatea combinată a zeolitului și ligandului care conține alumină (baze solide anhidre).

Amestecul se omogenizează complet sau viguros, până când apare uniform. Amestecul poate fi realizat prin combinarea tuturor componentelor amestecului o dată sau prin adăugarea componentelor amestecului la diferite etape de amestecare. Amestecarea poate fi însoțită de măcinare. Termenul "măcinare" s-a folosit în prezenta pentru a semnifica amestecarea pulberilor la care s-a adăugat suficientă apă pentru a forma o pastă groasă și în care amestecarea este însoțită de forfecarea pastei. Pentru a realiza amestecări pot fi folosite mori disponibile comercial, cum ar fi Lancaster Mix Muller și Simpson Mix Muller. Un malaxor comercial, cum ar fi un malaxor cu bandă și/sau o moară de pulbere, se poate folosi, de asemenea, pentru a realiza amestecarea.

Opțional, metalul care accelerează oxidarea cocsului poate fi impregnat în peletul format cu o soluție care conține metale în locul amestecului în amestecul de pastă.

Temperatura la care izomerizarea de structură poate fi condusă poate fi situată de la 200°C până la 500°C. Temperaturile nu vor depăși temperatura la care va craca olefina. Presiunile corespunzătoare menținute în timpul reacției de izomerizare sunt la o presiune parțială a olefinei, care se situează de la 10 până la 1000 kPa, mai preferabil de la peste 50 până la 500 kPa, mai preferabil mai mult de 50 până la 200 kPa.

Prin procedeul prezentei invenții se obține o conversie ridicată, bună selectivitate și randamente ridicate. Olefina de alimentare cuprinzând olefine lineare având o medie de cel puțin 7 atomi de carbon, se aduce în contact cu un catalizator eficient pentru izomerizarea structurală a olefinelor lineare menționate la o conversie de cel puțin 40% într-o singură trecere. Cu toate acestea, procedeul conform invenției permite să se izomerizeze structural olefinele lineare la conversii foarte ridicate. Conversiile de cel puțin 70%, preferabil de cel puțin 80%, mai preferabil cel puțin 90% și, în mod deosebit, de cel puțin 95%, se pot atinge

RO 120404 B1

1 într-o singură trecere în procedeul conform invenției. În mod avantajos, procentajele de con-
versie s-au obținut la temperaturi situate de 200°C până la 500°C, preferabil la temperaturi
3 situate de la 200°C până la 350°C.

5 Catalizatorul folosit în procedeul de izomerizare structurală are de asemenea o selec-
tivate ridicată la fabricarea olefinelor ramificate izomerizate structural. Cu toate că, conform
7 procedului de izomerizare structurală, sunt atinse selectivități ridicate, selectivitatea cata-
lizatorului la fabricarea olefinelor C₇ sau înalt ramificate din fluxul de olefină C₇ sau înalt
9 lineară este de cel puțin 30% într-o singură trecere, în timp ce procedeele care folosesc
catalizatori cu selectivități mai scăzute nu sunt privite ca suficient de eficiente sau justificate
11 economic. Selectivitățile ridicate, de cel puțin 70%, mai preferabil de cel puțin 80%, preferate
în mod deosebit de cel puțin 90% și chiar de cel puțin 95%, sunt atinse în procedeul
invenției, într-o singură trecere.

13 Alt avantaj observat prin izomerizarea - structurală a fluxurilor de olefină C₇ sau înalt
lineară, conform procedului invenției, este acela că conversia ridicată a fluxului de olefină
15 lineară poate fi obținută în paralel cu selectivitate ridicată la olefine ramificate izomerizate
structural. Fluxul de olefină s-a convertit, preferabil la procentaje de cel puțin 70%, cu o
17 selectivitate la olefine ramificate izomerizate structural de cel puțin 70%, mai preferabil cel
puțin 80%, în mod deosebit de cel puțin 90%. Într-o altă realizare, cel puțin 80% din fluxul
19 de olefină s-a convertit, la o selectivitate pentru olefine ramificate izomerizate structural de
cel puțin 80%, mai preferabil o selectivitate de cel puțin 90%, în mod deosebit cel puțin 95%
21 selectivitate. Într-o altă realizare, cel puțin 90% dintre olefine s-au convertit la selectivități de
90% sau mai mult în olefine ramificate izomerizate structural, mai preferabil la selectivități
23 de 95% sau mai mult.

25 Procedeul de izomerizare structurală poate asigura de asemenea randamente
ridicate în olefine ramificate izomerizate. În practică, sunt atinse randamente în olefine
ramificate izomerizate structural de cel puțin aproximativ 10%, dar randamente de cel puțin
27 aproximativ 50%, mai preferabil de cel puțin aproximativ 65%, preferat în mod deosebit de
cel puțin aproximativ 80% și chiar de cel puțin 90%. Cel mai ridicat randament al olefinei
29 ramificate, izomerizată structural, obținută, este limitat de concentrația la echilibru a olefinelor
ramificate la temperatura de izomerizare structurală.

31 Prezentul procedeu de izomerizare structurală poate fi condus la un domeniu larg de
condiții. Greutatea oră spațiu viteză (WHSV) a olefinei poate fi situată de la 0,1 până la 100
33 per oră. Preferabil, WHSV este între 0,5 până la 50, mai preferabil între 1 și 40, în mod
deosebit, între 2 și 30 per oră. La WHSV-uri mai scăzute este posibil să se lucreze la tem-
35 peraturi mai scăzute pentru atingerea unor randamente ridicate de olefine ramificate, izo-
merizate structural. La WHSV-uri mai ridicate, temperatura este în general crescută, în
37 scopul menținerii conversiei dorite și selectivității la olefinele ramificate izomerizate structural.
În plus, selectivitățile optime sunt atinse în general la presiunile parțiale ale olefinei mai scă-
39 zute, menționate anterior. Din acest motiv, adesea este avantajos să se dilueze fluxul
alimentat cu un gaz diluant, cum ar fi azot sau hidrogen. Cu toate că reducerea presiunii par-
41 țiale a olefinei cu un diluant poate fi benefică pentru a îmbunătăți selectivitatea procedului,
totuși, nu este necesar să se dilueze fluxul de olefină cu un diluant.

43 Dacă s-a folosit un diluant, raportul molar al olefinei la diluant se poate situa de la
0,01:1 până la 100:1 și în general în domeniu de la 0,1:1 până la 5:1.

45 Când ramificarea se atinge prin dimerizare, compoziția de alcool primar conform
invenției are câteva puncte de ramificare la carbonul din pozițiile C₁ până la C₃ față de car-
47 bonul la care este legat hidroxilul și terminații izopropil mici sau fără, adică puține sau nici
o ramificare la al doilea până la ultimul atom de carbon de-a lungul scheletului moleculei de

RO 120404 B1

alcool față de atomul de carbon la care este legat hidroxilul. În special molecula de alcool tipică în acest caz conține mai puțin de 25% ramificare care se ramifică la pozițiile de carbon C_2 și C_3 și mai puțin de 5% terminație izopropil, mai obișnuit nefiind detectat grupări izopropil.

De la aceste poziții de carbon, moleculele de carbon obținute de la olefinele dimerizate arată similar alcoolilor NEODOL. Cu toate acestea, spre deosebire de alcoolii NEODOL, care sunt predominant lineari, compoziția de alcool primar a invenției are un număr mediu foarte ridicat al ramificărilor per moleculă. Datorită numărului mai mare de ramificări găsit în compoziția de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform invenției, și procentul scăzut relativ al punctelor de ramificație la C_2 , C_3 și poziții de carbon terminal izopropil, majoritatea ramificărilor sunt către centrul moleculei, cu un număr semnificativ de ramificări localizate la unul sau ambii atomi de carbon dimerizați. Datele spectrale RMN sunt compatibile cu locurile unde se crede că ramificările sunt localizate, pe baza ecuației reacției chimice.

Tipurile de ramificare găsite în compoziția de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform invenției, variază de la metil, etil, propil și butil sau mai mult. Un număr semnificativ de ramificări detectate prin RMN sunt grupări etil, cu toate că acesta poate varia în funcție de compoziția probei și de condițiile de reacție. Într-o variantă de realizare, numărul grupărilor etil în compoziția de alcooli primari, cu grad ridicat de ramificare, conform invenției, se situează, de preferință, de la 10% până la 30%, ceea ce reprezintă un salt semnificativ de la cantitatea de grupări etil detectate în alcooli NEODOL. Din același motiv, numărul grupărilor metil detectate prin RMN poate, de asemenea, să varieze mult. În mod caracteristic, așa cum s-a detectat prin RMN, numărul grupărilor metil se va situa de la 10% până la 50%.

Vorbind în linii mari, o compoziție de alcooli primari, cu grad ridicat de ramificare, conform invenției, se obține prin dimerizarea unei probe de olefine care cuprinde olefine lineare C_6 - C_{10} în prezența unui catalizator de dimerizare în condiții de dimerizare, pentru a obține olefine C_{12} - C_{20} .

Într-o variantă de realizare, proba de olefină cuprinde cel puțin 85 mol%, preferabil cel puțin 90 mol%, mai preferabil cel puțin 95 mol% olefine lineare. Restul probei de olefine cuprinde numai un număr mic de olefine ramificate, preferabil mai puțin de 3 mol%.

Proba de olefină poate conține olefine mai scurte sau mai lungi. Într-o altă variantă de realizare preferată, fluxul de olefină cuprinde, de asemenea, cel puțin 85% în greutate olefine C_6 - C_{10} , mai preferabil 90 % în greutate și mult mai preferabil 95% în greutate olefine C_6 - C_{10} . Alt avantaj al procedurii conform invenției este acela că se pot face amestecuri de olefine dimerizate numerotate atât impar, cât și par, prin folosirea în probă a amestecurilor de olefine numerotate atât impar, cât și par, așa cum s-a remarcat din aceste procedee care se bazează pe oligomerizarea olefinelor fie C_3 , fie C_4 , pentru a realiza olefine mai mari.

Proba de olefină poate fi formată din olefine interne sau *alfa* olefine sau amestecuri ale acestora. De preferință, majoritatea olefinelor prezente în probă cuprind olefine interne, deoarece dimerizarea acestor olefine tinde să producă o varietate de tipuri de ramificări, cum ar fi ramificări metil, etil și propil, chiar și ramificări butil. Prin majoritate se înțelege că mai mult de 50% în greutate din proba de olefină este compusă din olefine interne. Mai preferat, cel puțin 75 % în greutate din proba de olefină este compusă din olefine interne.

Într-o variantă de realizare a invenției, s-a asigurat un procedeu de dimerizare într-o singură etapă.

Prin procedeu de dimerizare într-o etapă, se înțelege că o probă de olefină, odată dimerizată, nu mai este supusă suplimentar dimerizării. Un procedeu într-o singură etapă include, totuși, reciclarea probei de olefină nereacționată la zona de dimerizare, deoarece

RO 120404 B1

1 această olefină nereacționată nu s-a dimerizat. Este inclus, de asemenea, un procedeu
continuu sau câteva reactoare în serie, care funcționează în paralel, atât timp cât un flux
3 dimerizat de olefină nu este alimentat la o zonă de reacție de dimerizare ulterioară, pentru
o a doua dimerizare sau o dimerizare ulterioară. Acest procedeu, într-o etapă, asigură
5 avantajul că se pot folosi fluxuri convenționale de olefine fără a fi necesare procedee de
separare și extracție scumpe și sofisticate pentru fabricarea unui flux de olefină din olefine
7 lineare de puritate ridicată. Proba de olefine poate fi obținută prin oligomerizarea con-
vențională a etilenei, care poate fi disproporționată ulterior sau prin procedeul Ficher-
9 Tropsch, care folosește oligomerizarea la carbonul 1 prin trecerea CO și H₂ pe catalizator
de fier sau cobalt, așa cum s-a remarcat pentru probe de trimer sau tetramer de olefine C₃
11 sau C₄, care sunt înalt ramificate sau necesită etape de extracție speciale pentru a obține
linearitate înaltă în proba de olefină.

13 În mod caracteristic, dimerizarea este condusă la temperaturi în intervalul de la
aproximativ -10°C până la 100°C, preferabil de la 20°C până la 500°C o durată de la la
15 jumătate de oră până la 8 h, preferabil de la 1 până la 5 h, folosind un raport olefină la mol
catalizator de 200 până la 20.000, preferabil 1.000 până la 10.000 moli olefină per mol de
17 catalizator. În general, dimerizarea s-a condus ca o reacție în fază lichidă folosind presiuni
în domeniul de la 0 până la 300 kPa, preferabil 100 până la 200 kPa. Când dimerizarea este
19 condusă ca un procedeu în serie, catalizatorul poate fi preparat convenabil in situ în reactor.
De asemenea, dimerizarea poate fi condusă ca un procedeu continuu, semicontinuu sau în
21 mai multe etape. Se va aprecia că, atunci când s-au dat condiții de procedeu preferate sau
tipice (de exemplu, temperaturi, timpi, rapoarte de catalizator etc.), pot fi folosite, de ase-
23 menea, alte condiții de procedeu. Condiții optime de reacție (de exemplu, temperatura, timpul
de reacție, rapoartele de reactiv, rapoartele de catalizator, solvenții etc.) pot varia cu reactivii,
25 catalizatorii sau solvenții speciali folosiți, dar pot fi determinate prin proceduri de optimizare
obișnuite.

27 Catalizatorii de dimerizare din această invenție pot fi preparați prin punerea în contact
a componentelor corespunzătoare de catalizator cu olefină pentru a fi dimerizată. De preferință,
29 componentele catalizatorului nu sunt amestecate împreună înainte de adăugarea lor în proba
de olefină, deoarece aceasta poate cauza descompunerea catalizatorului. Pot fi folosiți și
31 solvenți, cum ar fi clorobenzen sau ciclohexan; nu diminuează performanța catalizatorului.

33 Selectarea catalizatorului pentru dimerizare este una selectivă, pentru asigurarea
randamentelor ridicate de olefine dimerizate, având și o medie de la 0,7 până la 3,0 și,
preferabil, de la 0,9 până la 2,0 ramificări per moleculă. De preferință, acești catalizatori sunt
35 solubili în mediu de hidrocarbură, de exemplu, flux de probă de olefină. Exemple de cata-
lizatori de dimerizare solubili în hidrocarburi sunt complexe în care un metal, preferabil
37 nichel, este legat la cel puțin o grupare hidrocarbonată, de exemplu, un *bis*-nichel, o halo-
genură de nichel, sau nichel *bis*-ciclooctadienă asociată la un compus de aluminiu halo-
39 genat. Alt tip de catalizator constă din complexe formate prin amestecarea cel puțin a unui
compus de nichel cu cel puțin un compus de alchilaluminii și opțional un ligand, de exemplu,
41 o fosfină. Acești catalizatori sunt binecunoscuți în domeniu. Ilustrări de catalizator care poate
fi folosit în acest tip de procedeu sunt date în brevetele **US 4366087**; **4325650** și **4398049**.

43 O clasă preferată de catalizatori utilizați în procedeu sunt catalizatori omogeni, care
cuprind o combinație a carboxilatului de nichel sau un chelat de nichel, cu o halogenură de
45 alchil aluminiu sau respectiv cu un alcoxid de alchil aluminiu. Raportul mol Al/Ni este
corespunzător de la 1,0 până la 20,0.

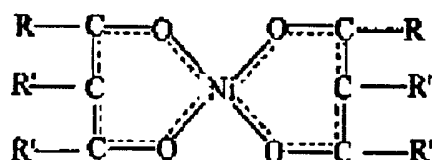
47 Compusul de nichel cuprinde un carboxilat de nichel sau un chelat de nichel.
Carboxilatul carboxilatului de nichel poate fi reprezentat prin formula (RCOO)₂Ni, în care R

RO 120404 B1

este un radical hidrocarbil ramificat sau neramificat, de exemplu un radical alchil, cicloalchil, alchenil, aril, aralchil sau alcaril, care conține cel puțin doi atomi de carbon, preferabil un număr suficient de atomi de carbon pentru a-i face compatibili cu mediul de hidrocarbură, cum ar fi un radical hidrocarbil de 5-20 atomi de carbon, radical care poate fi substituit, de exemplu, cu grupări hidroxi. Una dintre grupările RCOO- ale carboxilatului de nichel bivalent, menționat anterior, poate fi substituit opțional cu gruparea reprezentată de ROO-, în care Rx este un radical halogenoalchil care conține de la 1 până la 3 atomi de carbon, așa cum s-a descris în brevetul **US 4366087**.

Exemple de carboxilați de nichel includ, dar nu se limitează la, bis-(2-etilhexanoat) nichel; 2-etilhexanoat triclora(sau trifluoro)acetat de nichel; 2-etilhexanoat o-clorobenzoat de nichel; și 2-etilhexanoat acetilacetat de nichel, 2-etilbutirat trifluoroacetat de nichel, 2-etilbutirat tricloraacetat de nichel, 3,3-dimetilbutirat tricloraacetat de nichel, 3,3-dimetilbutirat tricloraacetat de nichel, 4-metilvalerat trifluoroacetat de nichel, heptanoat trifluoroacetat de nichel, heptanoat tricloraacetat de nichel, heptanoat tribromoacetat de nichel, heptanoat triiodoacetat de nichel, 2-etilhexanoat monofluoroacetat de nichel, 2-etilhexanoat tricloraacetat de nichel, 2-etilhexanoat dicloroacetat de nichel, 2-etilhexanoat monocloroacetat de nichel, 2-etilhexanoat tribromoacetat de nichel, 2-etilhexanoat triiodoacetat de nichel, octoat trifluoroacetat de nichel, octoat tricloraacetat de nichel, decanoat trifluoroacetat de nichel, decanoat tricloraacetat de nichel, miristat trifluoroacetat de nichel, palmitat trifluoroacetat de nichel, dodecilbenzoat trifluoroacetat de nichel, diizopropilsalicilat tricloraacetat de nichel, miristat pentafluoropropionat de nichel și 2-etilhexanoat heptafluorobutirat de nichel.

Compușii chelat de nichel, care reacționează cu alcoxizi de alchil aluminiu, sunt descriși în brevetele **US 3424815** și **4959491**. Chelații de nichel îi includ pe cei care au formula:



(I)

în care R și R', independent sunt hidrogen, alchil sau aril cu până la 10 atomi de carbon sau haloalchil sau haloaril cu până la 10 atomi de carbon, cu condiția că cele două grupări R' ale fiecărui ligand care chează împreună cu atomii de carbon adiacenți la care ei sunt atașați, pot forma un inel aromatic carbociclic cu șase-membri cu până la 4 substituenți halogen. Ligandul halogenat care este transformat în chelat are, de preferință, până la 15 atomi de carbon și de la 2 până la 8 substituenți halogen, dar mai preferabil, are până la 10 atomi de carbon și de la 3 până la 6 substituenți halogen. În mod corespunzător, substituenții halogen ai ligandului care chează sunt fluor, clor, brom sau iod, în care grupările R' împreună formează un radical divalent în care configurația monoenol s-a menținut ca parte a inelului aromatic.

Compusul de aluminiu conține o halogenură hidrocarbil de aluminiu sau un alcoxid hidrocarbil de aluminiu. Gruparea hidrocarbil cuprinde 0, 1 sau 2 grupări hidrocarbil fiecare având de la 1 până la 20 atomi de carbon, de obicei de la 1 până la 12 atomi de carbon, grupările care includ alchil, aril, aralchil, alcaril și cicloalchil. Halogenura cuprinde 1 până la 6 halogenuri, cum ar fi fluorură, iodură, clorură, sau bromură, de preferință oricare este ușor disponibil, cum ar fi clorura. Exemple de halogenuri hidrocarbil de aluminiu includ AlCl₃, diclorură de etilaluminiu, sesquiclorură de etilaluminiu, dicloroetilaluminiu, dicloroizobutilaluminiu, clorodietilaluminiu sau amestecuri ale acestora.

RO 120404 B1

1 Alcoxizi corespunzători pot fi 1 sau 2 grupări alcoxid, ale căror segmente alchil sunt
așa cum s-au definit anterior, ținând seama de grupările alchil atașate la aluminiu.

3 Opțional, catalizatorul poate conține, de asemenea, o cantitate mică de apă, care are
efectul de creștere a vitezei de dimerizare catalitică. În general, cantitatea de apă folosită va
5 fi o cantitate suficientă pentru a crește viteza de dimerizare catalitică.

7 La orificiul de evacuare a reactorului, catalizatorul poate fi dezactivat în mod cunos-
cut, de exemplu, cu amoniac și/sau o soluție apoasă de hidroxid de sodiu și/sau o soluție
9 apoasă de acid sulfuric, sau o soluție de acid organic/bicarbonat. Olefinele netransformate
și alcanii, dacă există, sunt separate ulterior din oligomeri prin distilare sau oricare altă pro-
cedură corespunzătoare, cum ar fi extracție și altele asemenea. Materia primă nereacționată
11 poate fi reciclată înapoi la materia primă inițială.

13 Olefinele - dimerizate sau izomerizate structural - ramificate sunt convertite ulterior
la alcooli și la oricare dintr-un interval larg de agenți tensioactivi, care includ agenți
15 tensioactivi neionici, anionici, cationici și amfoterici. Olefina ramificată servește ca un agent
tensioactiv intermediar. În mod specific, olefina ramificată servește drept parte hidrofobă a
17 moleculei de agent tensioactiv, în timp ce partea adăugată la olefina în timpul procedurii
de conversie servește ca hidrofil. Nici agentul tensioactiv special, nici mijloacele folosite la
19 convertirea olefinei ramificate la un alcool sau agent tensioactiv nu sunt considerate critice
în prezenta invenției, cu condiția să nu fie rearanjată structura scheletului olefinei la
21 extindere, astfel ca produsul să nu mai fie biodegradabil sau să reducă gradul ramificării
până la mai puțin de 0,7.

23 Conversia olefinelor ramificate până la compoziția de alcooli primari cu grad ridicat
de ramificare conform invenției este realizată în mod convenabil, de exemplu, prin hidro-
formilare, prin oxidare sau hidroliză, prin sulfatare sau hidratare, prin epoxidare și hidratare,
25 sau altele asemenea. În hidroformilare, olefinele izomerizate structural sunt convertite la
alcanoli prin reacția cu monoxid de carbon și hidrogen conform procedurii Oxo. Cel mai
27 uzual folosit este "procedeeul Oxo modificat", folosind fosfină, fosfit, arsină sau piridină, un
catalizator de cobalt sau rodii modificat cu ligand, așa cum este descris în brevetele **US**
29 **3231621; 3239566; 3239569; 3239570; 3239571; 3420898; 3440291; 3448158; 3448157;**
3496203; și 3496204; 3501515 și 3527818. Metode de producere sunt descrise de
31 asemenea în Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" ed. a 3-a, vol. 16, pag.
637-653; "Monohydric Alcohols: Manufacture, Applications and Chemistry", E.J. Wickson, Ed.
33 *Am. Chem. Soc.* 1981.

35 Hidroformilarea este un termen folosit în domeniu pentru a indica reacția unei olefine
cu CO sau H₂ pentru a produce o aldehydă/alcool care are unul sau mai mulți atomi de car-
bon decât olefina reactivă. În mod frecvent, în domeniu, termenul hidroformilare este utilizat
37 pentru a îngloba aldehyda și reducerea până la etapa alcool în total, adică, hidroformilarea
se referă la producerea alcoolilor de la olefine prin carbonilare și la un procedeu de reducere
39 a aldehydei. Așa cum s-a folosit aici, hidroformilarea se referă la producerea finală a
alcoolilor.

41 Catalizatorii reprezentativi includ catalizatorul hidrocarbonil de cobalt, catalizator
ligand cobalt-fosfină și catalizator ligand rodii-fosfină. Alegerea catalizatorilor determină
43 diferite condiții de reacție impuse. Aceste condiții pot varia mult, depinzând de catalizatorul
special. De exemplu, temperaturile se pot situa de la aproximativ temperatura camerei până
45 la 300°C. Când se folosec catalizatori carbonil de cobalt, care sunt folosiți de asemenea în
mod caracteristic, temperaturile se vor situa de la 150°C până la 250°C. Un specialist în
47 domeniu studiind referințele citate anterior, sau orice referințe din literatura binecunoscută
despre oxoalcooli, poate determina rapid aceste condiții de temperatură și presiune care vor
49 fi necesare pentru hidroformilarea olefinelor dimerizate.

RO 120404 B1

Totuși, condițiile de reacție caracteritice sunt moderate. Sunt recomandate temperaturi în intervalul de la 125°C până la 200°C. Presiuni de reacție în intervalul de la 2170 până la 10440 kPa sunt tipice, dar pot fi selectate presiuni mai scăzute sau mai ridicate. Sunt corespunzătoare rapoartele de catalizator la olefină care se situează de la 1:1000 până la 1:1. Raportul hidrogenului la monoxidul de carbon poate varia larg, dar este obișnuit în domeniu de la 1 până la 10, preferabil aproximativ 2 moli hidrogen la un mol monoxid de carbon pentru a favoriza producția de alcool.

Procedeul de hidroformilare poate fi realizat în prezența unui solvent inert, deși nu este necesar. O varietate de solvenți pot fi aplicați cum ar fi cetonele, de exemplu, acetona, metil etil cetona, metil izobutil cetona, acetofenona și ciclohexanona; compuși aromatici cum ar fi benzenul, toluenul și xilenii; compuși aromatici halogenați, cum ar fi clorobenzenul și ortodiclorobenzenul; hidrocarburi parafinice halogenate, cum ar fi clorura de metilen și tetraclorura de carbon; parafine cum ar fi hexanul, heptanul, metilciclohexanul și izooctanul, și nitrili cum ar fi benzonitrilul și acetonitrilul.

În legătură cu catalizatorul ligand, menținerea poate fi făcută la organo fosfine terțiare, cum ar fi trialchil fosfine, triamil fosfină, trihexil fosfină, dimetil etil fosfină, diamiletil fosfină, triciclopentil(sau hexil) fosfină, difenil butil fosfină, difenil benzil fosfină, trietoxi fosfină, butildietoxi fosfină, trifenil fosfină, dimetil fenil fosfină, metil difenil fosfină, dimetil propil fosfină, tritolil fosfine și arsine și stibine corespunzătoare. Sunt incluși ca liganzi se tip bidentat tetrametil difosfinoetan, tetrametil difosfinopropan, tetraetil difosfinoetan, tetraetil difosfinoetan, tetrabutil difosfinoetan, dimetil dietil difosfinoetan, tetrafenil difosfinoetan, tetraerfluorofenil difosfinoetan, tetrafenil difosfinopropan, tetrafenil difosfinobutan, dimetil difenil difosfinoetan, dietil difenil difosfinopropan și tetratrolil difosfinoetan.

Exemple de alți liganzi corespunzători sunt fosfabiciclohidrocarburile, cum ar fi 9-hidrocarbیل-9-fosfabiclononan, în care cel mai mic inel care cuprinde P conține cel puțin 5 atomi de carbon. Câteva exemple includ 9-aryl-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonan, (*di*)alchil-9-aryl-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonan, 9-alchil-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonan, 9-cicloalchil-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonan, 9-cicloalchenil-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonan și contrapărțile lor [3.3.1.] și [3.2.1], precum și contrapărțile lor trienă.

Compoziția de alcooli primari, cu grad ridicat de ramificare, conform invenției este corespunzătoare pentru fabricarea de agenți tensioactivi anionici, neionici și cationici, preferabil ultimii doi, mai preferabil cel anionic. În mod specific, compoziția de alcooli primari, cu grad ridicat de ramificare, conform invenției poate fi folosită ca precursor pentru fabricarea sulfatilor anionici, care includ alcool sulfat și alcooli sulfat oxialchilați și alcooli oxialchilați neionici.

Orice tehnică cunoscută pentru sulfatarea alcoolilor poate fi folosită în prezenta invenției. Compoziția de alcooli primari cu grad ridicat de ramificare conform invenției poate fi sulfată direct, sau mai întâi oxialchilată, apoi sulfată. O clasă preferată de compoziții cuprinde cel puțin un agent tensioactiv anionic cuprinzând produsul de condensare al C₈ până la C₃₆, în special compoziția de alcooli primari ramificați C₁₁ până la C₁₉, cu sau fără oxid de etilenă și/sau oxid de propilenă, în care numărul grupărilor etoxi se situează de la 3 până la 12 și raportul etoxi/propoxi este de la 4 până la 12, urmat de sulfatare.

Clasa generală de agenți tensioactivi anionici sau etoxisulfat de alcool poate fi caracterizată prin formula chimică:



în care R' reprezintă partea hidrofobă de olefină ramificată, x reprezintă un număr mediu de grupări de oxietilenă per moleculă și este în intervalul de la 0 până la 12 și M este un cation selectat dintre un ion de metal alcalin, un ion de amoniu și amestecurilor acestora. Desigur,

RO 120404 B1

1 agentul tensioactiv poate fi oxialchilat cu orice oxiran conținând compusul altul decât, în
amestec cu, sau consecutiv cu oxid de etilenă.

3 Procedee de sulfonare sunt descrise, de exemplu, în brevete **US 3462525**, eliberat
la 19 aug.1969 lui Levinsky și colaboratorii, **3428654**, eliberat la 18 februarie 1969 lui
5 Rubinfeld și colaboratorii, **3420875**, eliberat la 7 ianuarie 1969 lui DiSalvo și colaboratorii,
3.506.580 eliberat la 14 aprilie 1970 lui Rubinfeld și colaboratorii, **3579537**, eliberat la 18 mai
7 lui Rubinfeld și colaboratorii, **3524864**, eliberat la 18 august 1970 lui Rubinfeld și cola-
laboratorii. Proceduri de sulfatare corespunzătoare includ sulfatarea trioxidului de sulf (SO_3),
9 sulfatarea acidului clorosulfonic (ClSO_3H) și sulfatarea acidului sulfamic ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$). Când
se folosește acid sulfuric concentrat la sulfatarea alcoolilor, acidul sulfuric concentrat este
11 în mod caracteristic de la 75 până la 100, preferabil de la 85 până la 98% în greutate, în apă.
Cantități corespunzătoare de acid sulfuric sunt în general în intervalul de la 0,3 până la 1,3,
13 preferabil, de la 4 până la 1,0 mol acid sulfuric per mol de alcool.

Un procedeu tipic de sulfatare a trioxidului de sulf include punerea în contact a
15 alcoolului lichid sau etoxilatului acestuia cu trioxidul de sulf gazos la aproximativ presiune
atmosferică în zona de reacție a unui film de sulfatare descendent, răcit cu apă la o
17 temperatură în intervalul 25°C până la 70°C pentru a produce esterul acidului sulfuric al
alcoolului sau etoxilatului său. Esterul acidului sulfuric al alcoolului sau etoxilatului iese apoi
19 din coloana de film descendent și se neutralizează cu o soluție de metal alcalin, de exemplu,
hidroxid de sodiu sau de potasiu, pentru a forma sarea sulfat de alcoolului sau sarea etoxi-
21 sulfat a alcoolului.

Alcooli oxialchilați corespunzători pot fi preparați prin adăugarea la alcool sau la
23 amestecul de alcooli pentru a fi oxialchilată o cantitate calculată, de exemplu, de la 0,1 până
la 0,6, preferabil de la 0,1 până la 0,4% în greutate, raportat la alcoolul total, a unei baze tari,
25 în mod caracteristic un hidroxid de metal alcalin sau metal alcalino-pământos, cum ar fi
hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu, care servește drept catalizator de oxialchilare.
27 Amestecul rezultat s-a uscat prin îndepărtarea fazei de vapori a urmelor de apă prezente și
apoi s-a introdus o cantitate de oxid de alchilenă calculată pentru a asigura de la aproximativ
29 1 mol până la aproximativ 12 moli oxid de alchilenă per mol de alcool și amestecul rezultat
s-a lăsat să reacționeze până se consumă oxidul de alchilenă, cursul reacției fiind urmat de
31 scăderea presiunii de reacție.

Oxialchilarea s-a realizat, în mod caracteristic, la temperaturi și presiuni ridicate.
33 Temperaturile de reacție corespunzătoare se situează de la 120°C până la 220°C , fiind
preferat intervalul de la 140°C până la 160°C . O presiune de reacție corespunzătoare s-a
35 atins prin introducerea în vasul de reacție a cantității necesare de oxid de alchilenă care are
o presiune de vapori ridicată la temperatura de reacție dorită. Din considerente de siguranță
37 a procedurii, presiunea parțială a reactivului oxid de alchilenă este limitată, de preferință,
de exemplu, la mai puțin de 512 kPa și/sau reactivul s-a diluat preferabil cu un gaz inert cum
39 ar fi azot, de exemplu, până la o concentrație a fazei vapori de aproximativ 50 procente sau
mai puțin. Totuși, reacția poate fi realizată în siguranță la concentrație mai mare de oxid de
41 alchilenă, de presiune totală mai mare și presiunea parțială mai mare a oxidului de alchilenă
dacă se iau precauții corespunzătoare, cunoscute în domeniu, sunt luate pentru a supra-
43 veghea riscurile exploziei. În legătură cu oxidul de etilenă, este preferată în special o pre-
siune totală între aproximativ 376 și 858 kPa, cu o presiune parțială a oxidului de etilena între
45 345 și 621 kPa, în timp ce o presiune totală între aproximativ 344,7 și 620,5 kPa (50 și 90
psig), cu o presiune parțială a oxidului de etilena între 238 și 445 kPa, s-a considerat mai
47 preferată. Presiunea servește ca o măsură a gradului de reacție și reacția s-a considerat a
fi completă practic atunci când presiunea nu a mai scăzut mult cu timpul.

RO 120404 B1

Se înțelege că procedura de oxialchilare servește pentru a introduce un număr mediu dorit de unități de oxid de alchilenă per mol alcool oxialchilat. De exemplu, tratamentul unui amestec de alcool cu 3 moli oxid de etilena per mol de alcool servește pentru a efectua etoxilarea fiecărei molecule de alcool cu o medie a 3 părți oxid de etilenă pe mol parte alcool, cu toate că o proporție substanțială a părților de alcool se va combina cu mai mult de 3 părți oxid de etilenă și o proporție aproximativ egală se va combina cu mai puțin de 3. Într-un amestec tipic de produs etoxilat, există de asemenea o proporție mică de alcool nereacționat.	1
Pot fi folosiți alți oxizi de alchenă, cum ar fi oxid de propilenă și oxid de butilenă. Aceștia pot fi adăugați ca un amestec heteric la alcool sau ulterior pentru a prepara o structură bloc.	3 5 7 9 11
Compoziția de alcooli primari sulfatați cu grad ridicat de ramificare, conform invenției poate fi folosită ca agent tensioactiv într-o largă varietate de aplicații, care include detergenți cum ar fi detergenți granulați pentru spălat rufe, detergenți lichizi pentru spălat rufe, detergenți lichizi pentru mașini de spălat; și în formulări mixte cum ar fi agenți cu scopul general de curățire, săpunuri lichide, șampoane și agenți lichizi de degresare.	13 15 17
Compoziția de alcooli primari sulfatați cu grad ridicat de ramificare, conform invenției, își găsește utilizarea specială în detergenți, în special detergenți pentru spălat rufe. În general, aceasta cuprinde un număr de componente, alături de compoziția de alcooli primari sulfatați, conform invenției:	19
alți agenți tensioactivi de tip ionic, neionic, amfoteric, sau cationic, bilderii (fosfați, zeoliți), co-componenti (policarboxilați),	21
agenți de albire și activatorii acestora,	23
agenți pentru controlul spumei,	25
enzime,	25
agenți anti-grafitizare	27
agenți de nuanțare a albului și stabilizatori.	27
În general, detergenții lichizi pentru spălat rufe cuprind aceiași componente ca și detergenții granulari pentru spălat rufe, dar conțin în general mai puțin component anorganic. Adesea, în formulările de detergent lichid sunt prezenți agenți hidrotropi. Agenți cu scop general de curățire pot cuprinde alți agenți tensioactivi, bilderi, agenți pentru controlul spumei, hidrotropi și alcooli de solubilizare.	29 31 33
În plus față de agenții tensioactivi, agenții de spălare și curățire pot conține o cantitate mare de săruri în cantități de până la 90% în greutate, preferabil între 5-35% în greutate, pentru a intensifica acțiunea de curățare. Exemple de bilderi anorganici obișnuiți sunt fosfați, polifosfați, carbonați de metal alcalin, silicați și sulfatați. Exemple de componente organici sunt policarboxilați, aminocarboxilați cum ar fi etilendiaminotetraacetați, nitrilotriacetați, hidroxicarboxilați, citrați, succinați și acizi alcandi- și policarboxilici substituiți și nesubstituiți. Alt tip de bilder, util în agenții granulari pentru spălat rufe și component lichid pentru spălat rufe, includ diferite materiale practic insolubile în apă, care pot reduce duritatea apei de exemplu, procedee schimbătoare de ioni. În special, complexul aluminosilicați de sodiu, cunoscuți ca zeoliți de tip A, este foarte util pentru acest scop.	35 37 39 41 43
Formulările pot conține, de asemenea, percompuși cu o acțiune de albire, cum ar fi perboratați, percarbonați, persulfatați și acizi organici peroxi. Formulările conținând percompuși pot conține, de asemenea, agenți de stabilizare, cum ar fi silicat de magneziu, etilendiaminotetraacetat de sodiu sau săruri de sodiu ale acizilor fosfonici. În plus, pentru a crește eficiența persărurilor anorganice la temperaturile de spălare scăzute pot fi folosiți activatori de albire.	45 47

RO 120404 B1

1 Pentru acest scop, sunt utile în mod special amidele de acid carboxilic substituit, de
exemplu, tetraacetiletildiamină, acizi carboxilici substituiți, de exemplu,
3 izononiloxibenzensulfonat sau cianamidă de sodiu.

Exemple de substanțe hidrotropice corespunzătoare sunt săruri de metal alcalin ale
5 benzen, toluen sau xilen acizilor sulfonici; săruri de metal alcalin ale acidului formic, acidului
citric și succinic, cloruri de metal alcalin, uree, mono-, di- și trietanolamină. Exemple de
7 alcool pentru solubilizare sunt etanol, izopropanol, *mono-* sau polietilen glicoli, monopropilen
glicol sau eteralcooli.

9 Exemple de agenți pentru controlul spumei sunt săpunuri de acid gras cu greutate
moleculară ridicată, hidrocarburi parafinice și produși chimici antispumanți care conțin siliciu.
11 În aceste formulări de detergent pentru spălat rufe în special, particulele hidrofobe de silice
sunt agenți eficienți de combatere a spumei.

13 Exemple de enzime cunoscute, care sunt eficiente în agenți detergenți pentru spălat
rufe, sunt proteaza, amilaza și lipaza. Sunt preferate enzimelor care au performanța optimă
15 la condițiile model ale agentului de spălare și curățire.

În literatură este descris un mare număr de albitori fluorescenți. Pentru formulările
17 pentru spălare de rufe, sunt corespunzători în special derivații de disulfonați de diamino-
stilben și distirilbifenil substituit.

19 De preferință, ca agenți antigrafitizare sunt folosiți coloizi solubili în apă de natură
organică. Exemple sunt polimeri polianionici solubili în apă, cum ar fi polimeri și copolimeri
21 de acid acrilic și maleic, derivați de celuloză cum ar fi carboximetil celuloză metil- și
hidroxietilceluloză.

23 Suplimentar, pe lângă unul sau mai mulți alți agenți tensioactivi menționați anterior,
compozițiile conform invenției mai cuprind în mod caracteristic unul sau mai multe com-
25 ponente inerte. De exemplu, balanța compoziției de detergent lichid este în mod caracteristic
un solvent sau diluant inert, cel mai adesea apa. Compozițiile de detergent granular sau pul-
27 bere conțin tipic cantități de materiale purtătoare sau de umplutură inerte.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

29 - asigurarea unor caracteristici superioare privind capacitatea de biodegradare și
detergența;

31 - reducerea temperaturilor de spălare;

- reducerea poluării mediului înconjurător.

33 Se dau în continuare exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. În acest exemplu se obține o olefină C_{16} izomerizată structural, con-
35 vertită ulterior la o compoziție de alcool primar C_{17} izomerizat structural conform invenției.

37 Mai întâi, s-a uscat 1 litru olefină NEODENE 16, o α -olefină C_{16} lineară disponibilă
comercial de la Shell Chemical Company și s-a purificat pe alumină. Olefina s-a trecut apoi
într-un cuptor cu tub la o temperatură de aproximativ $250^{\circ}C$ reglată la o rețea de alimentare
39 de aproximativ 1,0 ml/min și folosind un strat cu azot de scurgere la aproximativ 91 ml/min.
Lucrând de la vârf, cuptorul cu tub a fost acoperit cu lână de sticlă, apoi 10 ml carbură de
41 siliciu, apoi catalizatorul, urmat de 5 ml carbură de siliciu și din nou lână la sticlă până la
bază. Volumul cuptorului cu tub a fost de 66 ml. Cuptorul cu tub reactor a avut trei zone de
43 temperatură, cu un termocuplu multipunct inserat în reactorul tub și poziționat astfel, încât
temperatura sus, jos și la trei locuri diferite în stratul de catalizator să fie monitorizată.
45 Reactorul a fost invertit și instalat în cuptor. Toate trei zonele care includ zona de catalizator
au fost păstrate la aproximativ $250^{\circ}C$ în timpul reacției și presiunea în reactor a fost
47 menținută la 114 kPa.

RO 120404 B1

Cantitatea de catalizator folosit a fost de 23,1 g sau de 53 ml în volum. Tipul de catalizator folosit pentru a izomeriza structural olefina NEODENE 16 a avut 1,59 mm H-ferrierită extrudată și calcinată care conține 100 ppm paladiu metal. 1
3

Acest catalizator a fost preparat conform cu exemplul C din brevetul **US 5510306**, reprodus în parte în prezenta pentru ușurință. Ca zeolit de plecare s-a folosit o amoniac-ferrierită având un raport molar silice:alumină de 62:1, a ariei suprafeței de 369 m²/g (P/Po = 0,03), un conținut de sodă de 480 ppm și capacitatea de sorbție N-hexan de 7,3 g p/100g zeolit. Componentele catalizatorului au fost măcinate folosind o moară de amestecare Lancaster. Materialul de catalizare măcinat a fost extrudat utilizând un extruder Bonnot cu șnec de 25,4 mm sau 57,2 mm. 5
7
9

Catalizatorul s-a preparat folosind acid acetic 1% greutate și acid citric 1% greutate. Moara de amestecare Lancaster s-a alimentat cu 645 g amoniac-ferrierită (5,4% pierdere la calcinare) și 91 g CATAPAL D alumină (LOI 25,7%). Alumina s-a amestecat cu ferrierita timp de 5 min, timp în care s-au adăugat 152 ml apă deionizată. În moară s-a adăugat încet un amestec format din 6,8 g acid acetic glacial, 7,0 g acid citric și 152 ml apă deionizată, cu scopul de a peptiza alumina. Amestecul s-a măcinat timp de 10 min. Apoi s-au adăugat încet 0,20 g azotat de tetraamină paladiu în 153 g apă deionizată, deoarece amestecul s-a măcinat pentru o perioadă de încă 5 min. S-au adăugat 10 g METHOCEL F4M hidroxipropil metilceluloză și amestecul zeolit/alumină s-a măcinat timp de încă 15 min. Amestecul supus extrudării a avut un LOI de 43,5%. Amestecul 90:10 zeolit/alumină a fost transferat la extruderul Bonnot de 5,71 mm (2,25 inch) și supus extrudării folosind o placă matriță cu deschideri de 1,59 mm. 11
13
15
17
19
21

Amestecul extrudat umed a fost uscat într-un cuptor încălzit la temperatura de 150°C timp de 2 h, care apoi a fost crescută până la 175°C timp de 4 h. După uscare, amestecul extrudat a fost spart manual. Amestecul extrudat a fost calcinat în curent de aer la 500°C timp de 2 h. 23
25

Olefina a fost trecută printr-un cuptor reactor o perioadă de 5 h. Au fost colectate probe de 36,99 g și 185,38 g la aproximativ 1 și 5 h, care au fost combinate, obținându-se un total de aproximativ 222 g. O parte din această probă a fost distilată apoi la vid la 0,533 kPa obținându-se o cantitate predominantă din olefina C₁₆ izomerizată structural, prin fierberea fracțiunilor colectate la 160°C în recipient și 85°C la vârf și 182°C în recipient și 75°C la vârf. 27
29
31

O probă de 90 g din cele 110,93 g din olefina izomerizată structural a fost hidroformilată apoi folosind procedeul oxo modificat. Au reacționat 90 g olefină izomerizată structural cu hidrogen și monoxid de carbon, într-un raport molar de aproximativ 1,7:1, în prezența unui catalizator de cobalt fosfină, modificat la o temperatură de până la aproximativ 185°C și o presiune de aproximativ 7684 kPa timp de 4,5 h într-o autoclavă de 330 cm³ cu azot purjat. După terminarea reacției, produsul a fost răcit la temperatura de 60°C. 33
35
37

Într-un balon de 100 ml s-au turnat 40 g produs hidroformilat și s-a distilat la vid timp de 4 h la 0,533 kPa cu creșterea temperaturii de la temperatura de plecare de 89°C până la temperatură finală de 165°C. Frațiunile de distilare de 20,14 g și 4,12 g au fost luate la 155°C și respectiv 165°C și s-au combinat într-un balon de 100 ml. 39
41

La fracțiile distilate din balon s-au adăugat 0,2 g borohidruură de sodiu, amestecul obținut a fost agitat și încălzit până la 90°C în decurs de 8 h pentru a dezactiva catalizatorul de hidroformilare și a stabiliza alcoolii. Alcoolul distilat a fost spălat de trei ori cu apă la 90°C, uscat cu sulfat de sodiu și filtrat într-un balon de 100 ml. Apoi alcoolul a fost distilat în vid timp de încă o oră, pentru a îndepărta prin distilare orice urmă de apă rămasă. După aceea, produsul a fost supus analizei RMN și sulfatării, pentru a testa solubilitatea în apă rece, capacitatea de spălare și biodegradabilitatea. 43
45
47
49

RO 120404 B1

1 **Exemplul 2.** Acest exemplu prezintă fabricarea olefinei C_{13-14} izomerizată structural,
convertită ulterior la o compoziție de alcool primar C_{14-15} izomerizat structural, conform
3 invenției.

O olefină internă lineară C_{13-14} având o compoziție de 53,38% olefină C_{13} lineară,
5 45,24% olefină C_{14} lineară, 0,96% olefină C_{13} ramificată și 0,29% olefină C_{14} ramificată, a fost
supusă izomerizării structurale folosind aceiași procedură și tip de echipament cum s-a
7 descris anterior în exemplul 1. Olefina a fost trecută prin cuptorul tub timp de 26 h, cu
9 excepția faptului că după 8 h temperatura cuptorului tub a fost crescută în toate cele trei
zone până la temperatura de 275°C. Au fost colectate probele de olefină izomerizată struc-
tural la 13 h, 18 h, 20 h și 26 h, și combinate, obținându-se un total de 774 g.

11 În scopul determinării compoziției pe flux, au fost analizate probe de produse
gazoase și lichide colectate după 4,5 h (la 250°C) și 15,5 h (la 275°C). 70,1% din proba de
13 olefină C_{13} și 75,6% din proba de olefină C_{14} au fost convertite la temperatura de 250°C. La
aceste nivele de conversie, selectivitatea la olefine C_{13} , și C_{14} a fost 96,3% și respectiv
15 97,8%. S-au recuperat 67,4% din proba de olefină C_{13} ca olefină ramificată C_{13} izomerizată
structural. S-au recuperat 74,0% din proba de olefină C_{14} ca olefină ramificată C_{14}
17 izomerizată structural.

La temperatura de 275°C, s-au convertit 79,4% din proba de olefină C_{13} și 82,2% din
19 proba de olefină C_{14} . La aceste niveluri de conversie, selectivitatea la olefine ramificate C_{13}
și C_{14} a fost 91,5% și respectiv 92,1%. S-au recuperat 72,6% din proba de olefină C_{13} ca
21 olefină ramificată C_{13} izomerizată structural.

S-au recuperat 75,6% din proba de olefină C_{14} ca olefină ramificată C_{14} izomerizată
23 structural.

Apoi, olefina izomerizată structural a fost distilată în vid la 0,533 kPa. Au fost
25 colectate 636 g din distilatul care fierbe în recipient la temperaturi în intervalul de 135°C până
la 145°C și la vârf în intervalul de la 108°C până la 138°C.

27 Prin procedurile de mai sus s-au hidroformilat 606 g din olefina distilată izomerizată
structural, cu excepția autoclavării a 3,785 l folosind un raport 37/63% monoxid de carbon
29 la hidrogen pe durata unei perioade de 12-13 h la 4826 până la 5516 kPa și 175°C. Au fost
colectate 693 g alcool.

31 Alcoolul s-a distilat rapid apoi la 0,533 kPa pentru a colecta alcoolul C_{14-15} cu
aproximativ 650 g fracțiune de distilare, care fierbe în recipient la 185°C și s-a colectat la vârf
33 la 140°C. Această fracțiune a fost tratată cu 5,0 g borohidruă de sodiu, încălzită la apro-
ximativ 100°C și apoi tratată cu mai mult de 5,0 g borohidruă de sodiu, pentru un timp total
35 de încălzire de 9 h. Alcoolul a fost spălat de trei ori cu apă la 90°C, uscat cu sulfat de sodiu,
filtrat și distilat în vid la 0,533 kPa. Au fost colectate fracțiuni de distilare care fierb la 128°C
37 până la 142°C la vârf și au fost testate cu RMN, după care acestea au fost sulfatate și testate
pentru solubilitate în apă rece, capacitate de spălare și biodegradabilitate.

39 **Exemplul 3.** S-a urmat aceeași procedură ca în exemplul 1 pentru izomerizarea
structurală a unei olefine NEODENE 14, disponibilă comercial de la Shell Chemical
41 Company, care este o α -olefină C_{14} cu conversia ulterioară la o compoziție de alcool primar
 C_{15} izomerizat structural. Cuptorul tub a fost menținut la temperatura de 250°C. S-a colectat
43 fracțiunea de distilare de izomerizat structural care fierbe la 133°C în recipient și 64°C la vârf
și a fost hidroformilată la 8963-9653 kPa timp de 5 h, la un raport molar al H_2/CO de 1,7/1,
45 folosind echipamentul descris în exemplul 1.

47 **Exemplul 4.** Urmând aceeași procedură ca în exemplul 1 și folosind o olefină
NEODENE 12 izomerizată structural, o olefină α -olefină C_{12} , a fost convertită ulterior la o
compoziție de alcool primar C_{13} izomerizată structural. Olefina izomerizată structural a fost

RO 120404 B1

distilată în vid la 2665 kPa și fracțiunea distilată, care fierbe la temperatura de 172°C în recipient și 105°C la vârful, s-a colectat și hidroformilat până la alcool. S-a folosit același echipament de hidroformilare ca cel descris în exemplul 2, la 2032 kPa pe durata unei perioade de 8 h, folosind un amestec de 37/63 mol% CO/H. Alcoolul a fost distilat în vid la 1,333 kPa, cu aceste fracțiuni colectate care fierb la 141-152°C în recipient și 127-132°C la vârful. 1
3
5

Exemplul 5. S-a repetat procedura cu aceeași olefină și același tip de echipament așa cum s-a folosit în exemplul 2. Olefina internă C₁₃₋₁₄ a fost izomerizată structural la 250°C. Olefina izomerizată a fost distilată în vid la 0,533 kPa, fiind colectate fracțiunile de distilare care fierb la 95°C și 77°C la vârful, fracțiunile de distilare care fierb între 120°C până la 175°C în recipient și 73°C până la 106°C la vârful fiind colectate sub 2665 kPa. Hidroformilarea a fost condusă într-o autoclavă timp de aproximativ 9 h la o presiune a 8032 kPa folosind un raport gaz CO la H de 37/63 mol%. Ulterior a fost colectată fracțiunea de distilat care fierbe la 173°C în recipient și 125°C la vârful și tratată cu borohidru de sodiu ca în exemplul 2. 7
9
11
13

Exemplul 6. Fiecare dintre compozițiile de alcool primar descrise în exemplele 1-6 au fost sulfatate prin adăugarea acidului clorosulfonic la compoziția de alcool primar, prin picurare. În mod specific, compoziția de alcool primar s-a barbotat timp de 2-3 h cu azot într-un balon, după care s-a adăugat aproximativ 1 ml clorură de metilen per gram din compoziția de alcool primar. La compoziția de alcool primar, s-a adăugat, prin picurare, acid clorosulfonic în balon timp de aproximativ 25 min, în timp ce temperatura s-a menținut la aproximativ 30-35°C. S-a adăugat mai multă clorură de metilen în cazul în care soluția a devenit vâscoasă. Soluția s-a barbotat apoi cu azot timp de 2-3 min, pentru a facilita îndepărtarea HCl, după care s-a adăugat, încet, la o hidru de sodiu 50% răcită în soluție de alcool 3A pentru a neutraliza compoziția de alcool primar. Atunci când pH-ul a fost sub 8, s-a adăugat mai multă soluție până când pH-ul a fost corectat între 8-9. Atunci când pH-ul a fost foarte acid, s-a adăugat o soluție 50% de H₂SO₄ pentru a ajusta pH-ul. Soluția s-a agitat timp de încă o oră și pH-ul s-a ajustat conform intervalului fixat. S-a îndepărtat clorura de metilen prin evaporare în evaporator rotativ sub presiune redusă la aproximativ 40°C sub barbotare cu azot. 15
17
19
21
23
25
27

Compozițiile de alcool primar au fost testate ulterior pentru cantitate, tip și localizarea ramificării folosind metoda JSME RMN descrisă în prezenta. Pentru determinarea atomilor de carbon cuaternar, s-a folosit tehnica "quat only" JSME RMN. Aceste rezultate sunt raportate în tabelul 1 prezentat în cele ce urmează. Probele de alcool primar sulfatate au fost testate, de asemenea, pentru biodegradabilitate, iar aceste rezultate au fost raportate în tabelul II; pentru capacitatea de spălare, iar rezultatele au fost raportate în tabelul III. Exemplele raportate în tabele sunt aranjate cu precizarea lungimii catenei pentru a ușura imaginea și s-a identificat ca 6- care indică sulfatul numărului exemplului corespunzător. Fiecare dintre aceste teste au fost conduse conform procedurilor specificate anterior. Ca un exemplu de comparație, NEODOL 45-Sulfat a fost testat pentru ramificare, biodegradabilitate și capacitatea de spălare. Pentru comparație s-a folosit NEODOL 45-S, deoarece reprezintă compoziția de alcool primar comercială obișnuită, care atunci când este sulfatată se folosește obișnuit în detergenți și este cunoscut pentru biodegradabilitatea sa ușoară. 29
31
33
35
37
39
41

RO 120404 B1

Caracterizare RMN structural

Tabelul 1

Analiză	Ex. 4, un alcool C ₁₃	Ex. 2, un alcool C ₁₄₋₁₅	Ex. 3, un alcool C ₁₅	Ex. 1, un alcool C ₁₇	NEODOL 45, alcool C ₁₄₋₁₅
Număr mediu de carbon	13,9	15,1	15,0	17,0	14,7
Ramificări per catenă	1,3	1,6	1,3	1,6	0,3
<i>Poziția ramificării față de carbonul hidroxil</i>					
% la poziția C4, neincluzând ramificarea	70,2	67,1	65,1	67,9	81,5
% la poziția C3	20,6	20,5	19,6	21,0	0,0
% metil la poziția C2	4,7	5,9	5,2	4,0	7,4
% etil la poziția C2	1,0	1,3	2,3	1,2	2,7
% propil și mai mult la poziția C2	3,5	5,3	7,8	5,9	8,4
<i>Tipuri de ramificare</i>					
% propil și mai mult	38	32,5	37,6	41,7	88,8
% etil	10,8	12,5	12,8	16,3	3,1
% metil	38,2	38,9	38,3	42,0	8,1
% izopropil terminal	13,0	16,1	11,3	0,0	0,0
% alcool linear (prin CG)	na	>2%		<1%	78%
carbon cuaternar detectat	nu	nu	neanalizat	nu	nu

Rezultatele de mai sus arată că alcooli primari ramificați izomerizați structural conform invenției au un număr mediu foarte ridicat pe catenă de moleculă, depășind mult 0,7, în timp ce NEODOL 45, comercial are un număr mediu de ramificări care este chiar scăzut, de ordinul a 0,3. Modelele de ramificare sunt în mod surprinzător similare pentru diferiți alcooli conform invenției, cu excepția faptului că C₁₇ ramificat este în mod curios deficient în terminația izopropil. Rezultatele arată, de asemenea, o creștere bruscă a numărului de ramificări întâlnită la poziția C₃ comparativ cu lipsa oricărei ramificări în alcoolul NEODOL 45 la poziția C₃. Dintre tipurile de ramificări detectate, majoritatea ramificărilor sunt grupări metil atât pentru alcoolii izomerizați structural, cât și pentru alcoolul NEODOL. Totuși, ramificările metil ale alcoolului izomerizat structural nu sunt concentrate la poziția C₂, deoarece este cazul pentru NEODOL 45 și altă clasă de alcooli pentru detergent conven-

RO 120404 B1

ționali. O trăsătură caracteristică distinctivă a alcoolilor izomerizați structural este aceea că ei conțin o proporție mai mare de tipuri etil ale ramificărilor decât NEODOL 45. În plus, cu excepția alcoolului C₁₇ ramificat, majoritatea variantelor de realizare de asemenea au fost izomerizate structural la partea terminală hidrofobă, așa cum s-a arătat prin procentele ridicate ale formațiunii izopropil terminal, spre deosebire de NEODOL 45 în care nu a fost găsită nici una.

Rezultatele confirmă concluzia că un număr predominant de ramificări în alcoolii izomerizați structural este concentrat spre capetele catenei moleculei, adică, la C₂, C₃ și la poziția izopropil terminală, mai degrabă decât spre centrul catenei moleculei. Datele RMN arată un procentaj ridicat de ramificări metil, etil și izopropil pentru un compus la care ramificarea este predominant spre centrul catenei, adică, îndreptat spre interior de la al patrulea carbon, sau la capătul catenei, în mod caracteristic fiind procentaje foarte scăzute de ramificări la pozițiile C₂ și C₃. Totuși, datele de mai sus arată atât un procentaj ridicat al tipurilor de ramificări metil, etil și izopropil, cât și o cantitate ridicată de ramificări întâlnită la pozițiile C₂ și C₃, arătând că molecula are o concentrație mai ridicată de ramificări la pozițiile de carbon C₂ și C₃, la capetele catenei de carbon decât numărul de ramificări găsit la pozițiile C₄ sau mai lungi, de la ambele capete ale moleculei care continuă interior spre centru.

În final, în ciuda numărului ridicat de ramificări per catena moleculei, prin metoda JSME RMN modificată nu s-au detectat atomi de carbon cuaternari. Acest fapt a sugerat că acești compuși vor fi ușor biodegradabili.

Biodegradarea % a sulfaților de alcool izomerizat structural

Tabelul 2

Exemplu nr.	ziua 5	ziua 10	ziua 15	ziua 28
6-4, un sulfat de alcool C ₁₃	47	61	71	100
6-2, un sulfat de alcool C ₁₄₋₁₅	38	58	65	100
6-3, un sulfat de alcool C ₁₅	22	48	63	69
6-1, un sulfat de alcool C ₁₇	44	56	70	89
un alcool C ₁₄₋₁₅ NEODOL sulfat	44	63	78	86

Rezultatele biodegradării OECD 301D arată că fiecare dintre compozițiile de alcool primar sulfat conform invenției se biodegradează ușor. Unele dintre compozițiile de alcooli primari sulfatați cu grad ridicat de ramificare conform invenției au arătat chiar 100 biodegradare la 28 zile.

Capacități de spălare multisebum ale sulfaților de alcool izomerizat structural

Tabelul 3

Exemplul nr.	10°C	32°C
6-4, un sulfat de alcool C ₁₃	12	14
6-2, un sulfat de alcool C ₁₄₋₁₅	37	49
6-3, un sulfat de alcool C ₁₅	39	50
6-1, un sulfat de alcool C ₁₇	24	35
un alcool C ₁₄₋₁₅ NEODOL sulfat	16	34

RO 120404 B1

1 LSD₉₅ (ultima diferență semnificativă la probabilitate 95%) este 5,0 la ambele
temperaturi.

3 Rezultatele capacității de spălare arată că compozițiile de alcool primar sulfat cu
grad ridicat de ramificare conform invenției au prezentat capacități de spălare extrem de
5 bune în apă rece. De exemplu, 6-2 reprezintă, rezultatele față de alcool NEODOL sulfat,
cu lungime de catenă egală, în ce privește capacitatea de spălare atât în apă rece, cât și în
7 apă caldă. O compoziție având o bună capacitate de spălare în apă rece este una care are
capacitate de spălare în apă rece superioară unui alcool NEODOL sulfat cu aceeași
9 lungime de catenă. Totuși, sunt preferați alcoolii sulfați care au o capacitate de spălare în
apă rece de 22% sau mai mult, mai preferabil 28% sau mai mult.

11 **Exemplul 7.** Acest exemplu demonstrează fabricarea unui alcool C₁₂-C₁₅ monoramifi-
cat, dimerizat, de la olefine interne folosind un catalizator chelat de nichel.

13 Se încarcă un balon cu 2268,7 g dintr-o compoziție de olefine C₆-C₈ interne care
conține anumite cantități de olefine cu 4, 5, 9 și 10 carboni și se distilă folosind o coloană de
15 distilare Oldershaw cu 11 talere cu un condensator cu autoclavă pentru scindarea grăsimilor
la reflux cu cupe basculante, o trapă răcită cu zăpadă carbonică și o pernă de azot. După
17 37 h de distilare, au fost colectate acele fracțiuni de distilare până la 138°C în recipient și
125°C la vârful pentru o cantitate totală de aproximativ 1200 g. Aceste fracțiuni reprezintă
19 capetele ușoare (frunțile) ale olefinei, C₄₋₈.

21 Prin următoarea metodă s-au dimerizat 1200 g probă de olefină C₄₋₈. S-au turnat 1200
g olefină într-un balon de 5 l cu fund rotund echipat cu un condensator, un condensator cu
zăpadă carbonică, un termocuplu, o baie de apă și o pernă de azot. S-au adăugat în mod
23 continuu, 19,74 g hexafluoroacetoacetil acetonat de nichel anhidru (catalizator de nichel) și
53,76 g dintr-o soluție 11/89 % greutate etoxid de dietilaluminu în ciclohexan (soluție de
25 aluminiu) și s-au agitat în olefină. Amestecul de reacție s-a încălzit până la temperatura de
35°C timp de 6,5 h, după care s-au adăugat mai mult de 14,38 g soluție de aluminiu, s-a
27 încălzit până la 37°C timp de încă 2 h, după care s-au adăugat mai mult de 4,0 g catalizator
de nichel și 13,75 g soluție de aluminiu, s-a încălzit până la 35°C la 37°C timp de alte 10 h,
29 după care s-au adăugat mai mult de 15,55 g soluție de aluminiu, urmat de încălzirea timp de
alte 4 h, după care s-au adăugat mai mult de 4 g catalizator de nichel și mai mult de 14,4 g
31 soluție de aluminiu, urmat de încălzirea timp de alte 5 h, după care s-au adăugat mai mult
de 21,0 g soluție de aluminiu și mai mult de 5,0 g catalizator de nichel, urmat de încălzirea
33 timp de alte 3 h, după care s-au adăugat mai mult de 4,18 g catalizator de nichel și mai mult
de 20,1 g soluție de aluminiu. După aceea produsul de reacție din balon s-a stopat cu 100
35 g acid citric și 22 g soluție bicarbonat de sodiu per 0,946 l (sfert) apă și s-a filtrat.

37 Olefina C₄₋₈ dimerizată s-a supus apoi la distilare suplimentară, pentru a obține
fracțiuni care au predominant olefine C₁₃₋₁₄. Distilarea s-a condus ca mai sus, cu excepția
39 faptului că a fost utilizată o coloană Oddershaw cu 10 talere și au fost colectate acele
fracțiuni care distilează la 169°C până la 194°C în recipient și 129°C până la 155°C la vârful,
la vid 6,3-6,4 kPa, pentru un total de 188,05 g.

41 Apoi, 150 g din acest lot s-au supus hidroformilării într-o autoclavă de 500 ml, folosind
procedeul oxo modificat. Au reacționat 150 g olefină dimerizată cu hidrogen și monoxid de
43 carbon la un raport H₂/CO de 2, în prezența unui catalizator de cobalt fosfină modificat și
hidroxid de potasiu în etanol la o temperatură până la 180°C, o viteză de agitare de 1250 rpm
45 și o presiune de 6894 kPa, timp de 20 h. După terminarea reacției, produsul s-a răcit până
la 60°C.

47 Alcoolii dimerizați hidroformilați au fost supuși volatilizării rapide suplimentare,
îndepărtând prin separare orice urmă de olefină neconvertită și parafine. Acele fracțiuni care

RO 120404 B1

distilează la 182°C până la 250°C în recipient și 99°C până la 112°C la vârf au fost colectate și neutralizate cu borohidruă de sodiu. Frațiunile distilate, totalizând 300 ml, s-au adăugat la un balon cu fund rotund, s-au agitat și s-au încălzit până la 50°C, la care s-au adăugat 0,6g borohidruă de sodiu și au fost supuse reacției timp de aproximativ 2 h, după care s-au adăugat mai mult de 0,6 g borohidruă de sodiu și au reacționat timp de alte 1,5 h la 75-80°C și apoi au reacționat încă 2 h și jumătate la temperatura de 98-100°C. Soluția s-a lăsat să se răcească, a fost transferată într-un balon de 500 ml, spălată prin scuturare cu apă deionizată la 70°C sub ventilare, lăsată să stea, după care s-au adăugat 20 ml etil eter, s-a agitat prin scuturare și s-a separat. Faza apoasă s-a uscat și procedeul s-a repetat de alte două ori folosind etil eter. După spălare, s-au adăugat 10 g sulfat de sodiu la alcool, s-a scuturat și apoi s-a lăsat să stea. Produsul s-a filtrat, lichidul s-a transferat într-un balon de 250 ml și apoi s-a supus distilării suplimentare pentru a elibera soluția vârfurilor ușoare. S-au descărcat distilatele obținute până la 102°C în recipient și 163°C la vârf și s-au îndepărtat 82,91 ml din conținuturile recipientului. Aceste conținuturi au fost alcooli C₁₂₋₁₆ monoramificați, care au avut 42% alcooli C₁₄, 44% alcooli C₁₅ și 8% alcooli C₁₆ așa cum s-a determinat prin GCMS și au fost supuși testării analitice și reacției suplimentare pentru producerea sulfaților.

Exemplul 8. Acest exemplu demonstrează prepararea unui alcool C₁₃₋₁₇ dimerizat monoramificat din olefine interne folosind un catalizator carboxilat de nichel.

S-a folosit aceeași procedură ca cea din exemplul 1, cu următoarele excepții indicate. Cantitatea de olefine C₄₋₁₀ interne distilate a fost de 2427,7 g. Au fost colectate 712,5 g distilate care fierb la 120 până la 154°C în recipient și 89°C până la 129°C în vârf. Refluxul a fost fixat la 5 secunde și s-a declanșat 7 secunde. Frațiunile de distilat au fost predominant olefine interne cu catenă de carbon C₆₋₉. S-au dimerizat 702,6 g din aceste olefine într-un balon de 2 l folosind 0,493g 2-etilhexanoat trifluoroacetat de nichel în 5 ml ciclohexan și 12 ml într-o soluție 1 molar diclorură de etilaluminiu în hexan, (prima serie de catalizator) drept catalizatori de dimerizare injectați în olefină. Conținuturile balonului s-au încălzit până la 35-38°C în tot cursul reacției. După aproximativ 3 h de încălzire, s-a adăugat o a doua serie de catalizator în aceeași cantitate. După altă oră de încălzire, s-a adăugat o a treia serie de catalizator în aceeași cantitate și după altă oră și 15 min, s-a adăugat a patra serie de catalizator în aceeași cantitate. După 6,5 h, s-a adăugat a cincea serie de catalizator în aceeași cantitate și după alte 7 h de încălzire, s-a adăugat altă serie de catalizator în aceeași cantitate și, în final, după încă 1,5 h, s-a adăugat seria finală de catalizator în aceeași cantitate. Conținuturile balonului s-au încălzit timp de încă o oră.

Pentru a neutraliza catalizatorul de dimerizare s-au adăugat 22 g bicarbonat de sodiu în 250 g apă deionizată la 100 g acid citric în 100 g apă deionizată, la care s-a adăugat mai multă apă pentru a face o serie de 1 l. Olefinele dimerizate s-au turnat într-o pâlnie de separare de 2 l, cu ½ l soluție de acid citric/ bicarbonat, s-au agitat prin scuturare și s-au ventilat, s-au separat și s-a repetat. Soluția dimerizată neutralizată s-a uscat cu sulfat de sodiu în condițiile prezentate anterior.

Ca și în exemplul 1, olefinele au fost distilate suplimentar pentru a obține olefine C₆₋₉. Au fost colectate acele fracțiuni de distilat care fierb la 157°C în recipient și 125°C la vârf la 5,5 kPa și cele care fierb la 139°C până la 164°C în recipient la 1866 kPa și cele care fierb la 179°C până la 240°C în recipient la 1,9 kPa obținându-se un total de 231,95 g distilat.

Distilatul dimerizat a fost hidroformilat, așa cum a fost prezentat anterior și s-a distilat rapid la aproximativ 0,5-0,7 kPa. S-au adăugat 1,39 g borohidruă de sodiu la 211,48 g alcool distilat, s-au încălzit la temperatura de 50°C timp de 1 h, după care s-au mai adăugat 1,3 g borohidruă de sodiu și s-au încălzit până la 90°C timp de 4 h și s-au răcit.

1 Produsul a fost spălat așa cum a fost prezentat anterior și s-a redistilat cu acele
 3 fracțiuni de distilat care fierb la 141,5 până la 240°C în recipient și 100°C până la 104°C la
 vârf care au fost colectate la 0,4 kPa. Alcoolii C₁₃₋₁₇, având 25% alcooli C₁₄, 40% alcooli C₁₅
 și 25% alcooli C₁₆, așa cum s-a determinat prin GCMS, au fost colectați și supuși testării
 5 analitice și sulfatării în condițiile prezentate în cele ce urmează.

Exemplul 9. Acest exemplu demonstrează prepararea alcoolilor C₁₃, 15; 17 mono-
 ramificați dimerizați de la alfa olefine.

În acest exemplu, într-un balon de 5 l s-a adăugat un amestec format din 600 g α-
 olefină NEODENE 6, o olefină C₆ și 800 g α-olefină NEODENE 8, o olefină C₆, conținând
 5,32 g diclorură de etilaluminu. S-a urmat aceeași procedură ca în exemplul 1, cu deosebirea
 că s-a adăugat o soluție formată din 7,9 g 2-etilhexanoat-trifluoroacetat de nichel în 6,35 g
 11 ciclohexan (soluția de nichel) și s-a încălzit. Balonul s-a menținut la 33°C până la 38°C în tot
 cuprinsul reacției. În balonul de reacție s-au injectat, după aproximativ 8 h de încălzire, alți
 13 7,6 ml soluție de aluminiu preparată în exemplul 2 și 5 ml soluție de nichel.

S-au folosit 1,5 l soluție de neutralizare de citrat de sodiu pentru a neutraliza olefinele
 dimerizate, separate și s-a repetat din nou. Produsul dimerizat s-a distilat, cu fracțiuni care
 17 distilează la 149°C până la 160°C în recipient și 137°C până la 148°C la vârf, la 8,0 kPa,
 120°C până la 133°C în recipient și 110 până la 122°C la vârf la 1,2 kPa și 127 până la
 19 149°C în recipient și 118°C până la 145°C la vârf la 1,3 kPa, fiind colectat un total 786,4 g.

S-au hidroformilat 730 g din aceste olefine dimerizate într-o autoclavă de 3,785 l și
 21 au fost supuse reacției la temperaturi de până la 240°C la presiuni până la 7894 kPa.

S-au tratat 809 g din olefinele hidroformilate cu 6,5 g borohidru de sodiu, așa cum
 23 s-a descris anterior, urmat de altă adăugare a 6, 5 g borohidru de sodiu și încălzire și o a treia
 adăugare de 4,95 g urmată de 6 h încălzire la până la 99°C.

Olefinele hidroformilate tratate au fost spălate ca în exemplul 1, filtrate și distilate, cu
 acele fracțiuni care distilează la 152 până la 181°C în recipient și 137 până la 172°C la vârf
 27 la 0,8 kPa fiind colectat un total de 495 g alcooli C₁₃, C₁₅ și C₁₇ monoramificați.

Proba a fost testată analitic și sulfată în condițiile prezentate în cele ce urmează.

Exemplul 10. Fiecare dintre compozițiile de alcool monoramificat, descrise în exem-
 plele 7-9, au fost sulfatate prin adăugare de acid clorosulfonic, prin picurare, la compoziția
 31 de alcool. În mod specific, compozițiile de alcool au fost barbotate timp de 2-3 h cu azot
 într-un balon, după care s-a adăugat aproximativ 1 ml clorură de metilen per gram com-
 33 poziție de alcool. Acidul clorosulfonic s-a adăugat prin picurare la compoziția de alcool din
 balon în decurs de aproximativ 25 minute, timp în care s-a menținut temperatura la 30-35°C.
 35 În cazul în care soluția a devenit vâscoasă, s-a adăugat mai multă clorură de metil. Apoi,
 soluția a fost barbotată cu azot timp de 2-3 min pentru a facilita îndepărtarea HCl, după care
 37 s-a adăugat încet la o soluție rece de 50% hidroxid de sodiu în soluția de alcool 3A pentru
 a neutraliza compoziția de alcool. În cazul în care pH-ul a fost sub 8, s-a adăugat mai multă
 39 soluție bazică, până când pH-ul s-a ajustat până la între 8-9. În cazul în care pH-ul a fost
 foarte acid, s-a adăugat o soluție 50% H₂SO₄ pentru ajustare. Soluția s-a agitat pentru altă
 41 oră și pH-ul s-a ajustat în intervalul fixat. S-a îndepărtat clorura de metilen printr-un
 evaporator rotativ la presiune redusă la 40°C cu barbotare de azot.

43 Compozițiile de alcool din exemplele 1-3 au fost testate ulterior pentru cantitatea, tipul
 și localizarea ramificării folosind metoda JSME RMN descrisă în prezenta. Pentru a deter-
 45 mina atomii de carbon cuaternari, s-a folosit tehnica "quat only" JSME RMN descrisă în
 prezenta invenție. Aceste rezultate au fost menționate în tabelul 1, prezentat anterior.
 47 Numărul mediu de carboni s-a determinat prin GCMS. Probele de alcool primar sulfatate au
 fost testate, de asemenea, pentru biodegradabilitate și rezultatele au fost menționate în

RO 120404 B1

tabelul 2; pentru capacitatea de spălare, rezultatele au fost menționate în tabelul 3. Exemplele prezentate în tabele s-au aranjat în ordinea lungimii catenei pentru ușurința prezentării și s-au identificat ca 10-, care indică sulfatul numărului exemplului corespunzător. Fiecare din aceste teste au fost conduse conform cu procedurile specificate anterior. Ca un exemplu de comparație, s-a testat NEODOL 45-Sulfat pentru ramificare, biodegradabilitate și capacitatea de spălare. Pentru comparație s-a folosit NEODOL 45-S deoarece acesta este compoziția de alcool primar comercial obișnuită, care atunci când este sulfată se folosește uzual în detergenți și este cunoscut pentru biodegradabilitate ușoară. De asemenea, ca o comparație, a fost supus testării biodegradării, un alcool sulfatat EXXAL-13S, pe baza conținutului predominant de alcooli C₁₃ și derivat de la oligomerizarea propilenei cu catalizatori acizi și apoi s-a supus formilării folosind procedeul oxo. S-a raportat că EXXAL 13 are aproximativ 3-4 ramificări metil per moleculă de alcool trideclic.

Caracterizare RMN structural

Tabelul 4

Analiză	Ex. 7, un alcool C ₁₃ 15	Ex. 8, un alcool C ₁₃₋₁₅ * 15	Ex. 9, un alcool C _{13, 15, 17} 15	NEODOL 45, un alcool C ₁₄ 15
Număr mediu de carbon	14,5	15,5	16,8	14,7
Ramificări medii per catenă	1,0	1,4	1,5	0,3
Poziția ramificării față de carbonul hidroxil				
% la poziția C4 și în plus care nu include ramificare	83,7	85	83,4	81,5
% la poziția C3	4,7	3	2,7	0,0
% metil la poziția C2	6,4	6	7,4	7,4
% etil la poziția C2	1,6	2	6	2,7
% propil și mai mult la poziția C2	3,6	4	4,1	8,4
Tipuri de ramificare				
% butil sau mai mare	52,2	28		
% propil	17,5	12	66,7**	88,8**
% etil	16	32	12,9	3,1
% metil	14,2	37	20,4	8,1
carbon cuaternar detectat	na	nu	na	nu

* Aproximativ 21% din ramificări s-au conjugat cu ramificările metil pe carbonii adiacente în catenă.

** Include ramificări propil și butil.

1 Rezultatele arată faptul că, conform analizei RMN, alcoolii dimerizați, conform inven-
 3 ției, se comportă în mare măsură la fel ca alcoolii NEODOL, în ce privește pozițiile ramificării.
 În mod specific, foarte puține ramificări sunt localizate la pozițiile carbon C₂₋₄. În timp ce
 numărul mediu de ramificări ale alcoolilor dimerizați depășesc mult pe cel al alcoolilor
 5 NEODOL, centrul structurii de carbon a moleculei trebuie să fie unde este situat numărul pre-
 dominant al ramificărilor, adică un exces de 80%. Prin centru se înțelege poziția C₄ spre
 7 centru de la fiecare capăt al moleculei.

De asemenea, trebuie remarcat faptul procentul mai ridicat al ramificărilor de etil pe
 9 alcoolii dimerizați ai invenției așa cum s-a comparat față de ramificările etil relativ puține,
 găsite în alcoolul NEODOL.

Biodegradarea sulfatilor de alcoolii dimerizați

Tabelul 5

Exemplul nr.	ziua 5	ziua 10	ziua 15	ziua 28
10-7	19	43	61	68
10-8	23	39	65	73
10-9	28	35	60	64
NEODOL un alcool C ₁₄₋₁₅ sulfatat	40	64	71	75
EXXAL 13-S sulfatat	4	12	21	40

21 Rezultatele capacității de biodegradare a OECD 301D arată faptul că fiecare dintre
 23 compozițiile de alcool primar sulfatat conform invenției se biodegradează rapid, la fel ca
 alcoolul NEODOL sulfatat. Alcoolul EXXAL sulfatat s-a biodegradat numai puțin.

Capacități de spălare multisebum, ale sulfatilor de alcool dimerizati

Tabelul 6

Exemplul nr.	10°C	32°C
10-7	27	31
10-8	21	31
10-9	15	25
un alcool C ₁₄₋₁₅ sulfatat NEODOL	11	29

33 LSD₉₅ (ultima diferență semnificativă la probabilitate 95%) este 5,0 la ambele
 temperaturi.

35 Evaluările capacității de spălare arată că alcoolii dimerizati, conform invenției, au
 37 capacitate de spălare în apă rece superioară sau egală în comparație cu alcoolul con-
 vențional sulfatat NEODOL.

Revendicări

41 1. Compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, **caracterizată prin**
 43 **aceea că** are de la 8 până la 36 atomi de carbon și un număr mediu de ramificări per
 moleculă de la 0,7 până la 3, ramificările menționate conținând etil și metil și mai puțin de
 0,5% atomi de carbon cuaternari.

RO 120404 B1

2. Compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** numărul mediu de ramificări per moleculă este situat între 1,0 și 3,0. 1 3
3. Compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform revendicărilor 1 sau 2, **caracterizată prin aceea că** numărul mediu de ramificări per moleculă este situat între 1,5 și 2,3. 5
4. Compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările 1 la 3, **caracterizată prin aceea că**, conține mai puțin de 5% alcooli lineari. 7
5. Compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările 1 la 4, **caracterizată prin aceea că**, cel puțin 40% din numărul ramificărilor în alcool sunt ramificări metil. 9 11
6. Compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările 1 la 5, **caracterizată prin aceea că** 5% până la 30% din numărul ramificărilor în alcool sunt ramificări etil. 13
7. Compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările 1 la 6, **caracterizată prin aceea că** are de la 5% până la 25% din numărul de ramificări la atomul de carbon din poziția C₂, raportat la atomul de carbon la care este legată gruparea hidroxil. 15 17
8. Compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările 1 la 6, **caracterizată prin aceea că** are de la 10% până la 20% din numărul de ramificări la atomul de carbon din poziția C₂. 19 21
9. Compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările 1 la 8, **caracterizată prin aceea că** are de la 10% până la 50% din numărul de ramificări în poziția C₃. 23
10. Compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform revendicării 9, **caracterizată prin aceea că** are de la 15% până la 30% din numărul de ramificări în poziția C₃. 25 27
11. Compoziție de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările 1 la 10, **caracterizată prin aceea că** are cel puțin 5% din ramificare de tip izopropil terminal. 29
12. Procedeu pentru prepararea compoziției de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările de la 1 la 11, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde etapele: 31 33
- a) punerea în contact a unei probe de olefină cuprinzând olefine lineare care au cel puțin 10 atomi de carbon, cu un catalizator eficient pentru izomerizarea structurală a olefinei lineare menționate, rezultând o olefină ramificată cu același număr de carbon; și 35
- b) transformarea olefinei ramificate menționate în compoziția de alcool primar cu grad ridicat de ramificare. 37
13. Procedeu conform revendicării 12, **caracterizat prin aceea că** respectivul catalizator de izomerizare structurală cuprinde o sită moleculară având cel puțin un canal cristalografic liber, cu diametru de-a lungul planurilor x și/sau y a vederii [001] care se situează în intervalul de la 0,42 până la 0,70 nm, sita moleculară fiind, de preferință, un zeolit având structura izotipic ferrieritică. 39 41 43
14. Procedeu pentru prepararea compoziției de alcool primar, conform oricăreia dintre revendicările de la 1 la 11, **caracterizat prin aceea că** procedeul cuprinde etapele: 45
- a) dimerizarea în prezența unui catalizator de dimerizare omogen a unei probe de olefină cuprinzând o olefină C₆-C₁₀ pentru a rezulta o olefină ramificată C₁₂-C₂₀; și 47

RO 120404 B1

1 b) transformarea olefinei C₁₂-C₂₀ în compoziția de alcool primar cu grad ridicat de ramificare.

3 15. Procedeu conform revendicării 14, **caracterizat prin aceea că** proba de olefină cuprinde cel puțin 90% olefine lineare.

5 16. Procedeu conform revendicării 14 sau 15, **caracterizat prin aceea că** proba de olefină cuprinde cel puțin 50% olefine interne.

7 17. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările 14 la 16, **caracterizat prin aceea că** respectivul catalizator de dimerizare cuprinde o combinație a unui carboxilat de nichel cu o halogenură de alchil aluminiu sau o combinație a unui chelat de nichel cu un alcoxid de alchil aluminiu.

11 18. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările 12 la 17, **caracterizat prin aceea că** transformarea olefinei la alcool în etapa b) se efectuează prin hidroformilarea olefinei cu monoxid de carbon și hidrogen, în prezența unui catalizator de hidroformilare.

13 19. Compoziție de alcool primar alcoxilat, cu grad ridicat de ramificare, **caracterizată prin aceea că** este rezultatul reacției dintre compoziția de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările de la 1 la 11, cu un oxiran.

15 20. Compoziție de alcool primar alcoxilat, cu grad ridicat de ramificare, conform revendicării 19, **caracterizată prin aceea că** alcoxilatul este predominant etoxilat și este rezultatul reacției dintre compoziția de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare cu oxid de etilenă.

17 21. Compoziție de alcool primar sulfatat, cu grad ridicat de ramificare, **caracterizată prin aceea că** este rezultatul reacției de sulfatare a compoziției de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările de la 1 la 11.

21 22. Compoziție de alcool primar alcoxilat, sulfatat, cu grad ridicat de ramificare, **caracterizată prin aceea că** este rezultatul reacției de alcoxilare și sulfatare a compoziției de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările de la 1 la 11.

23 23. Compoziție de alchil primar carboxilat, cu grad ridicat de ramificare, **caracterizată prin aceea că** este rezultatul reacției de oxidare a compoziției de alcool primar, cu grad ridicat de ramificare, conform oricăreia dintre revendicările de la 1 la 11.

25 24. Compoziție detergentă, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde:

27 a) unul sau mai mulți agent(ți) tensioactiv(i), selectat(ți) din grupul constituit din compozițiile de alcool primar cu grad ridicat de ramificare alcoxilat, definită în revendicarea 19, compozițiile de alcool primar cu grad ridicat de ramificare sulfatat, definită în revendicarea 21 și compozițiile de alcool primar cu grad ridicat de ramificare alcoxilat sulfatat, definită în revendicarea 22;

29 b) un bilder; și

31 c) opțional, unul sau mai mulți aditivi selectați din grupul constituit din agenți pentru controlul spumei, enzime, agenți de albire, activatori de albire, agenți de albire optică, co-bilderi, hidrotropi și stabilizatori.

33 25. Compoziție detergentă, conform revendicării 24, **caracterizată prin aceea că** bilderul este ales din grupul constituit din carbonați de metal alcalin, silicați, sulfatați, policarboxilați, aminocarboxilați, nitrilotriacetați, hidroxicarboxilați, citrați, succinați, acizi alcan di- și policarboxilici substituiți sau nesubstituiți, aluminosilicați complecși și amestecuri ale acestora.

35 26. Compoziție detergentă, conform revendicării 24 sau 25, **caracterizată prin aceea că**, conține un agent de albire care este ales din grupul constituit din perboratați, percarbonați, persulfatați, acizi peroxi organici și amestecuri ale acestora.

RO 120404 B1

27. Compoziție detergentă, conform oricăreia dintre revendicările 24 până la 26, **caracterizată prin aceea că**, conține un activator de albire care este ales din grupul constituit din amide ale acidului carboxilic, acizi carboxilici substituiți și amestecuri ale acestora. 1
3
28. Compoziție detergentă, conform oricăreia dintre revendicările 24 până la 26, **caracterizată prin aceea că**, conține un hidrotrop care este ales din grupul constituit din săruri de metal alcalin ale acizilor aromatici sau acizilor alchil carboxilici, cloruri de metal alcalin, uree, *mono-* sau polialcanolamine și amestecuri ale acestora. 5
7
29. Compoziție detergentă, conform oricăreia dintre revendicările 24 până la 28, **caracterizată prin aceea că** este condiționată sub formă de detergenți granulați pentru spălat rufe, detergenți lichizi pentru spălat rufe, detergenți pentru spălat vase, săpunuri, șampoane și detergenți de degresare. 9
11

