



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104884412 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201380067975. X *B01J 27/053*(2006. 01)
(22) 申请日 2013. 12. 19 *B01J 27/16*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *C07C 11/02*(2006. 01)
2012-282969 2012. 12. 26 JP *C07B 61/00*(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 06. 25
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/084164 2013. 12. 19
(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/103898 JA 2014. 07. 03
(71) 申请人 花王株式会社
地址 日本东京都
(72) 发明人 高田慎吾
(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳
(51) Int. Cl.
C07C 1/24(2006. 01)
B01J 21/08(2006. 01)
B01J 23/30(2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称
烯烃的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种烯烃的制造方法,所述制造方法为在固体酸催化剂的存在下通过碳原子数为8以上且22以下的醇的脱水反应来制造烯烃的方法,所述固体酸催化剂是使电负性比铝高的元素的氧化物担载于氧化铝上而成的。

1. 一种烯烃的制造方法,其中,
是在固体酸催化剂的存在下通过碳原子数为 8 以上且 22 以下的醇的脱水反应来制造烯烃的方法,所述固体酸催化剂为使电负性比铝高的元素的氧化物担载于氧化铝上而成的。
2. 如权利要求 1 所述的烯烃的制造方法,其中,
所述元素的氧化物相对于所述氧化铝的担载量为 0.01 质量%以上且 10 质量%以下。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的烯烃的制造方法,其中,
所述元素为选自硫、钨、磷以及硅中的 1 种或者 2 种以上。
4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,
所述氧化铝为 γ -氧化铝。
5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,
所述醇为伯醇。
6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,
以 150°C 以上且 350°C 以下进行所述脱水反应。
7. 如权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,
使所述元素的氧化物担载于氧化铝上的调制方法是混合氧化铝的水性悬浊液或含水固体、成为所述元素的氧化物源的化合物或所述元素的氧化物、以及离子交换水来调制浸渍物,将所获得的浸渍物干燥并烧成的调制方法。
8. 如权利要求 7 所述的烯烃的制造方法,其中,
成为所述元素的氧化物源的化合物为水溶性铵盐、金属醇盐、含氧酸或其盐。
9. 如权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,
所述脱水反应为液相反应。
10. 如权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,
一边将所述脱水反应中生成的水排除到体系外一边进行所述脱水反应。
11. 如权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,
导入惰性气体来进行所述脱水反应。
12. 一种烯烃磺酸盐的制造方法,其中,
包括:通过将由权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的制造方法制得的烯烃磺化从而获得磺化产物的工序;以及,在将所述磺化产物中和之后,对中和物进行水解处理的工序。

烯烃的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制造长链烯烃的方法。

背景技术

[0002] 作为通过醇的脱水反应制造烯烃化合物的方法众所周知有各种方法。例如,在专利文献 1 中公开有在作为固体催化剂的铝硅酸盐的存在下以 200 ~ 400℃ 的反应温度通过气相中的叔醇的脱水反应的烯烃化合物的制造方法。

[0003] 另外,在专利文献 2 中公开有在将磷酸盐添加到活性氧化铝中制得的催化剂的存在下通过气相中的乙醇的脱水反应来制造乙烯的方法。

[0004] 另一方面,本发明者们发现通过使用特定的具有弱酸点的 γ -氧化铝等催化剂来进行长链醇的液相脱水反应,从而能够在短时间内以良好的收率获得烯烃,并在这之前进行了专利申请(参照专利文献 3)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本特开 2008-56671 号公报

[0008] 专利文献 2:日本特公昭 59-40057 号公报

[0009] 专利文献 3:国际公开第 2011/052732 号

发明内容

[0010] 本发明涉及一种烯烃的制造方法,所述制造方法为在固体酸催化剂的存在下通过碳原子数为 8 以上且 22 以下的醇的脱水反应来制造烯烃的方法,所述固体酸催化剂是使电负性比铝高的元素的氧化物担载于氧化铝上的催化剂。

[0011] 实施方式

[0012] 然而,在以专利文献 1 或者 2 所记载的方法为代表的气相反应中有必要使所有原料气化,特别是关于高沸点的长链脂肪族醇其能源消耗大,对于成本也不利。进一步,关于专利文献 1 中所用的氧化硅-氧化铝催化剂,容易同时发生由烷基重排引起的支化以及烯烃的多聚体化,从而生成物的收率降低会成为问题。另外,在专利文献 2 中只记载有抑制碳质的析出,对于抑制由烷基重排引起的支化或者烯烃的多聚体化却没有任何记载。

[0013] 以专利文献 3 所记载的方法制得的烯烃虽然由多聚体化或支化等产生的副产物少,但是希望开发出更有效的制造方法。

[0014] 本发明涉及一种在长链脂肪族醇的脱水反应中以短的反应时间高收率地制造长链烯烃的方法。

[0015] 本发明者们发现:通过在特定的催化剂的存在下进行长链脂肪族醇的脱水反应,从而能够以短暂的反应时间高收率地制造长链烯烃。

[0016] 即,本发明的烯烃的制造方法是一种在固体酸催化剂的存在下通过醇的脱水反应来制造烯烃的方法,所述固体酸催化剂是对于氧化物担载有电负性比铝高的元素的氧化物

的固体酸催化剂。

[0017] 本发明的制造方法能够提供一种在长链脂肪族醇的脱水反应中以短暂的反应时间高收率、高选择性地制造长链烯烃的方法。

[0018] 本发明的烯烃的制造方法是使用使电负性比铝高的元素的氧化物担载于氧化铝上的催化剂作为固体酸催化剂,通过醇的脱水反应来制造烯烃的方法。

[0019] [催化剂]

[0020] 在本发明中,使用使电负性比铝高的元素的氧化物担载于氧化铝上的催化剂作为固体酸催化剂。另外,本发明中的电负性的值是指 Pauling 的电负性的值。

[0021] 从抑制副反应的观点出发,电负性优选为 1.6 以上,进一步优选为 1.7 以上,更加优选为 1.8 以上,另外,优选为 2.6 以下,更加优选为 2.0 以下。

[0022] 作为电负性比铝 (Al :1.5) 高的元素,可以列举硫 (S :2.5)、钨 (W :1.7)、磷 (P :2.1)、硅 (Si :1.8)、钼 (Mo :1.8)、铁 (Fe :1.8)、钴 (Co :1.8)、镍 (Ni :1.8)、铜 (Cu :1.9)、锌 (Zn :1.6)、硼 (B :2.0)、镓 (Ga :1.6)、铟 (In :1.7)、锗 (Ge :1.8)、锡 (Sn :1.8)、锑 (Sb :1.9)、铋 (Bi :1.9)、硒 (Se :2.4),其中,从抑制副反应的观点出发,优选为硫 (S)、钨 (W)、磷 (P)、硅 (Si)。另外,括号内的数值表示 Pauling 的电负性的值。

[0023] 作为成为所述元素的氧化物源的化合物,从催化剂活性的观点出发,优选为选自水溶性铵盐、金属醇盐、含氧酸及其盐中的 1 种或者 2 种以上,具体来说,可以列举硫酸铵、钨酸铵等水溶性铵盐、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯 (tetraethyl orthosilicate) 等水解并溶解于水中的金属醇盐、硅钨酸、磷钨酸等含氧酸及其盐。另外,催化剂活性是在将所述催化剂用于本发明所涉及的脱水反应的情况下的反应速度。

[0024] 作为更具体的化合物,优选为选自硫酸、硫酸铵、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫代硫酸钠、硫代硫酸铵、钨酸、钨酸铵、钨酸钠、钨酸钾、钨酸钙、仲钨酸铵、偏钨酸铵、硅钨酸、磷钨酸、磷钨酸铵、磷钨酸钠、磷钨酸钾、硅溶胶、硅胶、水玻璃、四甲基硅酸铵、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、磷酸、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸钠、磷酸钾、磷酸镁、磷酸钙中的 1 种或者 2 种以上。

[0025] 其中,从催化剂活性的观点出发,优选将硫酸铵、钨酸铵、磷酸氢二铵、正硅酸乙酯作为氧化物源来使用。通过使用所涉及的催化剂,从而长链醇的脱水反应能够迅速地进行,并且能够以高收率获得目标的长链烯烃。

[0026] 所述元素的氧化物相对于氧化铝的担载量,从催化剂活性的观点出发,优选为 0.01 质量%以上,进一步优选为 0.1 质量%以上,更加优选为 0.5 质量%以上,进一步更优选为 0.8 质量%以上,而且,从同样的观点出发,优选为 10 质量%以下,进一步优选为 9 质量%以下,更加优选为 8 质量%以下,进一步更优选为 7 质量%以下,进一步更加优选为 2 质量%以下。

[0027] 如果所述元素的氧化物的担载量在所述范围内,则能够以短时间结束反应。

[0028] 本发明中所使用的催化剂能够通过蒸干法、吸附法、平衡吸附法、封孔法 (pore filling method)、喷雾法、沉淀法等来进行调制。

[0029] 作为具体的调制方法,从催化剂活性的观点出发,可以列举混合氧化铝的水性悬浊液或者含水固体、成为所述元素的氧化物源的化合物或者所述元素的氧化物、以及离子交换水来调制浸渍物,将所获得的浸渍物干燥并烧成的方法。另外,成为载体的氧化铝能够

通过例如沉淀法、溶胶-凝胶法、醇盐法来而得到,从催化剂活性的观点出发,优选为以优选为 400℃ 以上、进一步优选为 450℃ 以上、更加优选为 500℃ 以上,而且,从同样的观点出发优选为 900℃ 以下、进一步优选为 850℃ 以下、更加优选为 800℃ 以下进行了烧成的氧化铝。在本发明中,从催化剂活性的观点出发,优选为 γ -氧化铝。

[0030] 使成为所述元素的氧化物源的化合物或者所述元素的氧化物渗透于氧化铝时的温度,从担载速度和所获得的催化剂的均匀性的观点出发,优选为 0℃ 以上,进一步优选为 20℃ 以上,更加优选为 50℃ 以上,进一步更优选为 60℃ 以上,而且,优选为 100℃ 以下,进一步优选为 95℃ 以下,更加优选为 90℃ 以下,进一步更优选为 80℃ 以下。

[0031] 作为浸渍的时间,从担载速度和所获得的催化剂的均匀性的观点出发,优选为 0.1 小时以上,进一步优选为 0.2 小时以上,更加优选为 0.5 小时以上,而且,优选为 10 小时以下,进一步优选为 5 小时以下,更加优选为 2 小时以下。

[0032] 作为浸渍后的烧成温度,从催化剂活性的观点出发,优选为 300℃ 以上,进一步优选为 400℃ 以上,更加优选为 450℃ 以上,而且,从防止催化剂的表面积降低或担载元素的分散度的观点出发,优选为 900℃ 以下,进一步优选为 850℃ 以下,更加优选为 800℃ 以下,进一步更优选为 700℃ 以下,进一步更优选为 600℃ 以下。

[0033] 从催化剂活性的观点出发,烧成时间优选为 1 小时以上,进一步优选为 2 小时以上,而且,从防止催化剂的表面积降低或担载元素的分散度的观点出发,优选为 10 小时以下,进一步优选为 5 小时以下。

[0034] 烧成的气氛气体没有特别地限定,烧成可以在惰性气体下、在氧化气氛下或在还原气氛下进行。另外,可以为密闭状态,也可以为气体的流通状态。在本发明中,从催化剂活性的观点出发,优选在空气或者氧的气流下进行烧成。

[0035] 由此获得的催化剂因为处于凝聚状态,所以可以进行适当地粉碎成为粉末、粒状,或成型为面条状、小丸状等来使用。

[0036] 在催化剂为粉末的情况下,从反应结束后的催化剂回收的容易性的观点出发,粉末的平均粒径优选为 1 μm 以上,进一步优选为 5 μm 以上,更加优选为 10 μm 以上,进一步更优选为 20 μm 以上,进一步更加优选为 30 μm 以上,而且,从催化剂活性的观点出发,优选为 300 μm 以下,进一步优选为 250 μm 以下,更加优选为 200 μm 以下,进一步更优选为 150 μm 以下,进一步更优选为 100 μm 以下,进一步更优选为 50 μm 以下。

[0037] 催化剂的 BET 比表面积,从催化剂活性的观点出发,优选为 100 m^2/g 以上,进一步优选为 120 m^2/g 以上,更加优选为 140 m^2/g 以上,而且,从催化剂的耐久性以及强度的观点出发,优选为 500 m^2/g 以下,进一步优选为 400 m^2/g 以下,更加优选为 300 m^2/g 以下,进一步更优选为 200 m^2/g 以下。

[0038] 催化剂的平均孔径,从催化剂活性的观点出发,优选为 5nm 以上,进一步优选为 7nm 以上,更加优选为 9nm 以上,而且,从同样的观点出发,优选为 50nm 以下,进一步优选为 40nm 以下,更加优选为 25nm 以下,进一步更优选为 20nm 以下,进一步更加优选为 15nm 以下。

[0039] 催化剂的孔容,从催化剂活性的观点出发,优选为 0.20 cm^3/g 以上,进一步优选为 0.25 cm^3/g 以上,更加优选为 0.30 cm^3/g 以上,而且,从同样的观点出发,优选为 2.0 cm^3/g 以下,进一步优选为 1.5 cm^3/g 以下,更加优选为 1.2 cm^3/g 以下,进一步更优选为 1.0 cm^3/g 以下。

下,进一步更加优选为 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。

[0040] 平均粒径是使用激光衍射 / 散射式粒度分布测定装置 LA-920 (株式会社 HORIBA 制作所制造),一边搅拌一边使 0.05g 催化剂分散于作为测定溶剂的乙醇 (关东化学株式会社制造,鹿 1 级) 中,进行测定 (搅拌速度:4 级),将折射率作为 1.10 从而计算出中值粒径。

[0041] 另外,BET 比表面积、平均孔径以及孔容的测定能够如下进行。使用 Micromeritics 公司制造的比表面积·细孔分布测定装置“ASAP2020”,在对试样进行 250°C 、5 小时的加热前处理之后,使用液氮以多点法来测定 BET 比表面积,在参数 C 为正的范围内导出数值。

[0042] 孔容能够通过 BJH 法 (Barrett-Joyner-Halenda 法) 来进行计算,进一步将细孔分布的峰值作为平均孔径。在此,BJH 法是将不与其它细孔连接的圆筒形的细孔作为模型来进行计算,根据氮气的毛细凝聚和多分子层吸附求得细孔分布的方法。其详细情况记载于《岛津评论》(第 48 卷,第 1 号,第 35 ~ 44 页,1991 年发行)。

[0043] 对于催化剂的使用量,在悬浮床反应的情况下,相对于原料醇优选为 0.1 质量% 以上,进一步优选为 0.3 质量% 以上,更加优选为 0.5 质量% 以上,进一步更优选为 2 质量% 以上,而且,优选为 30 质量% 以下,进一步优选为 20 质量% 以下,更加优选为 15 质量% 以下,进一步更优选为 12 质量% 以下。如果催化剂的使用量在所述范围内,则因为能够将反应温度抑制地较低,所以经济。

[0044] 使用所述催化剂的情况下的反应机理的详细还没有明确,但是认为如下地进行反应。即,认为氧化铝的酸强度通过电负性高的担载元素而适度地提高,从而提高了反应活性。

[0045] [原料醇]

[0046] 在本发明中,用作原料的醇的碳原子数,从烯烃的有用性的观点出发,为 8 以上,优选为 12 以上,进一步优选为 14 以上,而且,为 22 以下,优选为 20 以下,进一步优选为 18 以下,另外,从同样的观点出发,为 8 以上且 22 以下,优选为 12 以上且 20 以下,进一步优选为 14 以上且 18 以下,更加优选为这些的伯醇。

[0047] 作为原料醇的具体例子,从烯烃的有用性的观点出发,优选为选自 1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇、1-十五烷醇、1-十六烷醇、1-十七烷醇、1-十八烷醇、1-十九烷醇、1-二十烷醇中的 1 种或者 2 种以上。

[0048] [有机溶剂]

[0049] 在本发明的制造方法中,也可以根据需要使用有机溶剂。作为能够用于本发明的有机溶剂,只要在反应温度下为液体,且与基质以及生成物相溶,并且不妨碍反应的就没有特别地限定,也可以是混合物。另外,优选反应后能够利用沸点差来与生成物分离的有机溶剂。

[0050] 作为能够用于本发明的有机溶剂,优选为饱和脂肪族烃、不饱和脂肪族烃、芳香族烃等烃类有机溶剂。

[0051] 作为饱和脂肪族烃,可以是直链状或支链状的任一种。

[0052] 作为饱和脂肪族烃的具体例子,可以列举十三烷、十六烷、十八烷、二十烷、二十二烷、三十烷、角鲨烷等的碳原子数为 10 以上且 35 以下的化合物。

[0053] 另外,作为饱和脂肪族烃,可以是如液体石蜡、或环烷烃类烃、异构烷烃类烃的混

合物。另外,也可以使用如固体石蜡那样在常温下为固体但是在反应温度下为液体的饱和脂肪族烃。

[0054] 另外,作为饱和脂肪族烃,也可以使用丙烯、异丁烯等的低聚物。

[0055] 作为不饱和脂肪族烃,可以是直链状或者支链状的任一种。

[0056] 作为不饱和脂肪族烃的具体例子,可以列举二十烯、二十一烯、二十二烯、二十三烯、角鲨烯等的碳原子数优选为 15 以上、进一步优选为 30 以上,而且,优选为 35 以下、进一步优选为 30 以下的化合物。不饱和脂肪族烃也可以是混合物。

[0057] 作为芳香族烃的具体例子,可以列举正十二烷基苯、正十三烷基苯、正十四烷基苯、正十五烷基苯、正十六烷基苯、二异丙基萘等的烷基苯以及烷基萘。

[0058] [脱水反应(烯烃化反应)]

[0059] 本发明的方法中的反应为醇的脱水反应,如果副产生的水滞留在体系内,则反应速度可能会降低。因此,从提高反应速度的观点出发,优选在搅拌下通常在 0.03MPa 以上且 0.09MPa 以下的减压下或者常压下将氮、氩等惰性气体导入到反应体系内,一边将所生成的水排除到体系外一边进行脱水反应。

[0060] 从反应速度的观点以及抑制烷基重排或多聚体化等副反应的观点出发,反应温度优选为原料醇的沸点以下。从抑制副反应以及反应速度的观点出发,具体的反应温度优选为 150℃ 以上,进一步优选为 200℃ 以上,更加优选为 220℃ 以上,进一步更优选为 230℃ 以上,进一步更加优选为 270℃ 以上,而且,从能源效率以及设备负载的观点出发,优选为 350℃ 以下,进一步优选为 310℃ 以下,更加优选为 295℃ 以下,进一步更优选为 290℃ 以下。

[0061] 在本发明中,优选将所述烯烃化反应作为液相反应。另外,液相反应是指在原料醇的沸点以下,即在液相存在的温度以下的反应。在作为液相反应的情况下,因为不需要使所有原料气化,所以能够抑制制造成本。另外,因为也能够抑制由烷基重排引起的支化以及烯烃的多聚体化,所以能够以高收率制得作为目标的生成物。

[0062] 作为反应时间,从作为目标的烯烃的收率的观点出发,优选为醇反应率达到 95% 以上的时间,进一步优选为到达 97% 以上的时间,更加优选为到达 98% 以上的时间。该反应时间能够根据反应温度、有机溶剂的种类、以及催化剂的种类或其使用量等进行变动,在悬浮床间歇反应中优选为 0.1 小时以上,进一步优选为 0.5 小时以上,更加优选为 1 小时以上,而且,优选为 20 小时以下,进一步优选为 10 小时以下,更加优选为 7 小时以下。

[0063] 固定床反应中的 LHSV(液时空速),从收率的观点出发,优选为 0.05/h 以上,进一步优选为 0.1/h 以上,更加优选为 0.2/h 以上,而且,从同样的观点出发,优选为 10/h 以下,进一步优选为 7/h 以下,更加优选为 5/h 以下。

[0064] 通过本发明的制造方法,醇反应率通常达到 80% 以上,优选达到 90% 以上,而且烯烃的收率通常为 90% 以上。另外,烯烃中所含的支链烯烃以及二聚体的生成率分别通常为 5% 以下。进一步,通过本发明的制造方法制得的烯烃其内部异构化的烯烃的比例高,容易获得全部烯烃中 30% 以上内部异构化的烯烃。

[0065] 在本发明中,也可以从如上所述获得的反应生成物中只蒸馏精制烯烃。通过蒸馏精制获得的纯度高的烯烃作为表面活性剂、有机溶剂、柔软剂、上浆剂(sizing agent)等的原料或者中间原料是有用的。

[0066] [烯烃磺酸盐的制造方法]

[0067] 本发明的烯烃磺酸盐的制造方法是包括：通过对由所述本发明的制造方法制得的烯烃进行磺化从而获得磺化产物的工序；和在将所述磺化产物中和之后，对中和物进行水解处理的工序的烯烃磺酸盐的制造方法。

[0068] 获得所述磺化产物的工序中的磺化反应能够通过相对于 1 摩尔的烯烃使优选为 1 摩尔以上且 1.2 摩尔以下的三氧化硫气体或者硫酸酐进行反应来进行。

[0069] 所述磺化反应中的反应温度，从收率的观点出发，优选为 0℃ 以上且 40℃ 以下。

[0070] 使用硫酸酐的情况下的所述磺化反应中的反应温度，从收率的观点出发，优选为 0℃ 以上且 20℃ 以下，更加优选为 0℃ 以上且 10℃ 以下。

[0071] 在对所述中和物进行水解处理的工序中，中和能够通过相对于磺酸基的理论值使 1 摩尔倍量以上且 1.5 摩尔倍量以下的碱水溶液反应来进行。

[0072] 作为能够用于中和的碱水溶液，可以列举氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氨水溶液、2-氨基乙醇水溶液等。

[0073] 水解反应能够通过在水的存在下在 90℃ 以上且 200℃ 以下的温度下使之反应 30 分钟以上且 4 小时以下来进行。

[0074] 所述磺化反应以及中和反应能够连续进行。在所述中和反应结束之后，能够通过提取、清洗等来进行精制。

[0075] 除了上述的实施方式之外，本发明公开以下的烯烃的制造方法。

[0076] 〈1〉一种烯烃的制造方法，其中，是在固体酸催化剂的存在下通过醇的脱水反应来制造烯烃的方法，所述固体酸催化剂是为使电负性比铝高的元素的氧化物担载于氧化铝上而成的。

[0077] 〈2〉如上述〈1〉所述的烯烃的制造方法，其中，所述元素的氧化物的电负性优选为 1.6 以上，进一步优选为 1.7 以上，更加优选为 1.8 以上，另外，优选为 2.6 以下，进一步优选为 2.0 以下。

[0078] 〈3〉如上述〈1〉或〈2〉所述的烯烃的制造方法，其中，所述元素的氧化物相对于所述氧化铝的担载量优选为 0.01 质量% 以上，进一步优选为 0.1 质量% 以上，更加优选为 0.5 质量% 以上，进一步更优选为 0.8 质量% 以上，而且，优选为 10 质量% 以下，进一步优选为 9 质量% 以下，更加优选为 8 质量% 以下，进一步更优选为 7 质量% 以下，进一步更优选为 2 质量% 以下。

[0079] 〈4〉如上述〈1〉～〈3〉中任一项所述的烯烃的制造方法，其中，所述元素为选自硫、钨、磷以及硅中的 1 种或者 2 种以上。

[0080] 〈5〉如上述〈1〉～〈4〉中任一项所述的烯烃的制造方法，其中，使所述元素的氧化物担载于氧化铝的调制方法是混合氧化铝的水性悬浊液或者含水固体、成为所述元素的氧化物源的化合物或者所述元素的氧化物、以及离子交换水来调制浸渍物，将所获得的浸渍物干燥并烧成的方法。

[0081] 〈6〉如上述〈5〉所述的烯烃的制造方法，其中，成为所述元素的氧化物源的化合物优选为水溶性铵盐、金属醇盐、含氧酸或其盐，进一步优选为选自硫酸铵、钨酸铵、正硅酸乙酯、磷酸氢二铵中的 1 种或者 2 种以上，更加优选为硫酸铵、钨酸铵、磷酸氢二铵、正硅酸乙酯。

[0082] 〈7〉如上述〈5〉或者〈6〉所述的烯烃的制造方法，其中，使成为所述元素的氧化物

源的化合物或者所述元素的氧化物渗透于氧化铝时的温度优选为 0℃ 以上,进一步优选为 20℃ 以上,更加优选为 50℃ 以上,进一步更优选为 60℃ 以上,而且,优选为 100℃ 以下,进一步优选为 95℃ 以下,更加优选为 90℃ 以下,进一步更优选为 80℃ 以下。

[0083] (8) 如上述 (5) ~ (7) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,渗透后的烧成温度优选为 300℃ 以上,进一步优选为 400℃ 以上,更加优选为 450℃ 以上,而且,优选为 900℃ 以下,进一步优选为 850℃ 以下,更加优选为 800℃ 以下,进一步更优选为 700℃ 以下,进一步更加选为 600℃ 以下。

[0084] (9) 如上述 (5) ~ (8) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,烧成时间优选为 1 小时以上,进一步优选为 2 小时以上,而且,优选为 10 小时以下,进一步优选为 5 小时以下。

[0085] (10) 如上述 (5) ~ (9) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,在惰性气体下、在氧化气氛下或者在还原气氛下进行烧成。

[0086] (11) 如上述 (5) ~ (10) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,优选在密闭状态或气体流通的状态下进行烧成,进一步优选在空气中或者在氧的气流下进行烧成。

[0087] (12) 如上述 (1) ~ (11) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,所述氧化铝为 γ -氧化铝。

[0088] (13) 如上述 (1) ~ (12) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,所述催化剂是通过选自蒸干法、吸附法、平衡吸附法、封孔法、喷雾法以及沉淀法中的 1 种或者 2 种以上的方法来进行调制的。

[0089] (14) 如上述 (1) ~ (13) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,所述催化剂的平均粒径优选为 1 μm 以上,进一步优选为 5 μm 以上,更加优选为 10 μm 以上,进一步更优选为 20 μm 以上,进一步更加优选为 30 μm 以上,而且,优选为 300 μm 以下,进一步优选为 250 μm 以下,更加优选为 200 μm 以下,进一步更优选为 150 μm 以下,进一步更加优选为 100 μm 以下,进一步更加优选为 50 μm 以下。

[0090] (15) 如上述 (1) ~ (14) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,所述催化剂的 BET 比表面积优选为 100 m^2/g 以上,进一步优选为 120 m^2/g 以上,更加优选为 140 m^2/g 以上,而且,优选为 500 m^2/g 以下,进一步优选为 400 m^2/g 以下,更加优选为 300 m^2/g 以下,进一步更优选为 200 m^2/g 以下。

[0091] (16) 如上述 (1) ~ (15) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,所述催化剂的平均孔径优选为 5nm 以上,进一步优选为 7nm 以上,更加优选为 9nm 以上,而且,优选为 50nm 以下,进一步优选为 40nm 以下,更加优选为 25nm 以下,进一步更优选为 20nm 以下,进一步更优选为 15nm 以下。

[0092] (17) 如上述 (1) ~ (16) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,催化剂的孔容优选为 0.20 cm^3/g 以上,进一步优选为 0.25 cm^3/g 以上,更加优选为 0.30 cm^3/g 以上,而且,优选为 2.0 cm^3/g 以下,进一步优选为 1.5 cm^3/g 以下,更加优选为 1.2 cm^3/g 以下,进一步更优选为 1.0 cm^3/g 以下,进一步更加优选为 0.7 cm^3/g 以下。

[0093] (18) 如上述 (1) ~ (17) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,所述醇为伯醇。

[0094] (19) 如上述 (1) ~ (18) 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,所述醇的碳原子数优选为 8 以上,进一步优选为 12 以上,更加优选为 14 以上,而且,优选为 22 以下,进一步优选为 20 以下,更加优选为 18 以下。

[0095] <20> 如上述 <1> ~ <19> 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,所述醇的碳原子数为 8 以上且 22 以下,优选为 12 以上且 20 以下,进一步优选为 14 以上且 18 以下。

[0096] <21> 如上述 <1> ~ <20> 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,一边将在所述脱水反应中生成的水排除到体系外一边进行。

[0097] <22> 如上述 <1> ~ <21> 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,导入惰性气体进行所述脱水反应。

[0098] <23> 如上述 <1> ~ <22> 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,优选以 0.03MPa 以上且 0.09MPa 以下的减压或者常压下进行所述脱水反应。

[0099] <24> 如上述 <1> ~ <23> 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,优选在原料醇的沸点以下的温度下进行所述脱水反应,具体来说,在优选为 150℃ 以上、进一步优选为 200℃ 以上、更加优选为 220℃ 以上、进一步更优选为 230℃ 以上、进一步更加优选为 270℃ 以上,而且,优选为 350℃ 以下、进一步优选为 310℃ 以下、更加优选为 295℃ 以下、进一步更优选为 290℃ 以下的温度下进行所述脱水反应。

[0100] <25> 如上述 <1> ~ <24> 中任一项所述的烯烃的制造方法,其中,在液相中进行所述脱水反应。

实施例

[0101] 催化剂调制例 1

[0102] 将 10.0g 氧化铝“GP-20”(水泽化学工业株式会社制造,BET 比表面积为 189m²/g,平均粒径为 33 μm,平均孔径为 12.1nm,孔容为 0.44cm³/g)、0.69g 硫酸铵(和光纯药工业株式会社制造,以 SO₄换算相对于氧化铝为 5 质量%)、100g 离子交换水投入到 500mL 茄形烧瓶中,用旋转蒸发器(70℃、30mmHg)使水蒸发,使之干燥。通过在 120℃ 的温度下使所获得的粉末干燥 12 小时,在空气中在 500℃ 的温度下烧成 3 小时,从而调制出固体酸催化剂。所获得的固体酸催化剂其 BET 比表面积为 162m²/g、平均粒径为 36 μm、平均孔径为 11.8nm、孔容为 0.41cm³/g。

[0103] 催化剂调制例 2

[0104] 除了使用 0.56g 钨酸铵(和光纯药工业株式会社制造,以 WO₃换算相对于氧化铝为 5 质量%)来代替硫酸铵之外,通过与催化剂调制例 1 相同的方法调制固体酸催化剂。所获得的固体酸催化剂其 BET 比表面积为 159m²/g、平均粒径为 34 μm、平均孔径为 11.7nm、孔容为 0.40cm³/g。

[0105] 催化剂调制例 3

[0106] 除了使用 0.65g 磷酸氢二铵(和光纯药工业株式会社制造,以 PO₄换算相对于氧化铝为 5 质量%)来代替硫酸铵之外,通过与催化剂调制例 1 相同的方法调制固体酸催化剂。所获得的固体酸催化剂其 BET 比表面积为 154m²/g、平均粒径为 33 μm、平均孔径为 11.9nm、孔容为 0.41cm³/g。

[0107] 催化剂调制例 4

[0108] 除了替代硫酸铵而使用 1.73g 正硅酸乙酯(和光纯药工业株式会社制造,以 SiO₂换算相对于氧化铝为 5 质量%)以及 0.1 当量硝酸水溶液 0.2g 之外,通过与催化剂调制例 1 相同的方法调制固体酸催化剂。所获得的固体酸催化剂其 BET 比表面积为 158m²/g、平均

粒径为 38 μm 、平均孔径为 11.8nm、孔容为 0.42 cm^3/g 。

[0109] 催化剂调制例 5

[0110] 除了使用 0.14g 硫酸铵（和光纯药工业株式会社制造，以 SO_4 换算相对于氧化铝为 1 质量%）的添加量之外，通过与催化剂调制例 1 相同的方法调制固体酸催化剂。所获得的固体酸催化剂其 BET 比表面积为 164 m^2/g 、平均粒径为 35 μm 、平均孔径为 11.9nm、孔容为 0.42 cm^3/g 。

[0111] 催化剂调制例 6

[0112] 除了替代硫酸铵而使用 0.12g 钨酸铵（和光纯药工业株式会社制造，以 WO_3 换算相对于氧化铝为 1 质量%）之外，通过与催化剂调制例 1 相同的方法调制固体酸催化剂。所获得的固体酸催化剂其 BET 比表面积为 152 m^2/g 、平均粒径为 36 μm 、平均孔径为 12.0nm、孔容为 0.41 cm^3/g 。

[0113] 催化剂调制例 7

[0114] 除了替代硫酸铵而使用 0.35g 正硅酸乙酯（和光纯药工业株式会社制造，以 SiO_2 换算相对于氧化铝为 1 质量%）以及 0.1 当量硝酸水溶液 0.1g 之外，通过与催化剂调制例 1 相同的方法调制固体酸催化剂。所获得的固体酸催化剂其 BET 比表面积为 110 m^2/g 、平均粒径为 35 μm 、平均孔径为 11.9nm、孔容为 0.41 cm^3/g 。

[0115] 比较催化剂调制例 1

[0116] 除了使用 1.25g 硝酸铈（和光纯药工业株式会社制造，以 CeO_2 换算相对于氧化铝为 5 质量%）来代替硫酸铵之外，通过与催化剂调制例 1 相同的方法调制固体酸催化剂。所获得的固体酸催化剂其 BET 比表面积为 154 m^2/g 、平均粒径为 35 μm 、平均孔径为 11.9nm、孔容为 0.41 cm^3/g 。

[0117] 比较催化剂调制例 2

[0118] 除了使用 1.33g 硝酸镧（和光纯药工业株式会社制造，以 La_2O_3 换算相对于氧化铝为 2.5 质量%）来代替硫酸铵之外，通过与催化剂调制例 1 相同的方法调制固体酸催化剂。所获得的固体酸催化剂其 BET 比表面积为 159 m^2/g 、平均粒径为 34 μm 、平均孔径为 11.9nm、孔容为 0.42 cm^3/g 。

[0119] 实施例 1 [烯烴化反应]

[0120] 将 50.0g (0.19 摩尔) 1-十八烷醇“KALCOL 8098”（花王株式会社制造）、催化剂调制例 1 中调制的固体酸催化剂 1.5g（相对于醇为 3 质量%）投入到 100mL 带有搅拌装置的四口烧瓶中，在搅拌下在 280 $^\circ\text{C}$ 下使氮气在体系内流通（氮流量：50mL/min），进行 1 小时的反应。

[0121] 反应结束后的溶液用己烷进行稀释，之后将柱“Ultra ALLOY-1”（Frontier Laboratories Ltd. 制造，毛细管柱 30.0m \times 250 μm ）安装于气相色谱分析装置“HP6890”（HEWLETT PACKARD 公司制造），使用氢火焰离子化检测器（FID），以进样温度：300 $^\circ\text{C}$ 、检测器温度：350 $^\circ\text{C}$ 、He 流量：4.6mL/min 的条件进行分析，对生成物实施定量。将结果示于表 1 中。

[0122] 另外，烯烴收率通过以下的式子算出。

[0123] 烯烴收率 (%) = [烯烴量 (摩尔) / 原料醇投入量 (摩尔)] \times 100

[0124] 实施例 2 ~ 9、比较例 1 ~ 4 [烯烴化反应]

[0125] 除了如表 1 所示变更使用的催化剂以及反应条件之外,与实施例 1 相同地进行反应,在反应结束后进行溶液的测定。将反应条件以及结果一并示于表 1 中。另外,比较例 1 只将催化剂调制例 1 中所使用的氧化铝用作催化剂。

[0126] [表 1]

[0127]

	实施例									比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
催化剂	催化剂调制例 1	催化剂调制例 2	催化剂调制例 3	催化剂调制例 4	催化剂调制例 5	催化剂调制例 6	催化剂调制例 7	催化剂调制例 6	催化剂调制例 7	氧化铝	比较催化剂调制例 1	比较催化剂调制例 2	氧化硅-氧化铝 ^{*3}
担载元素	硫	钨	磷	硅	硫	钨	硅	钨	硅	—	铈	铈	—
电负性	2.5	1.7	2.1	1.8	2.5	1.7	1.8	1.7	1.8	—	1.1	1.1	—
担载量 ^{*1} (质量%)	5	5	5	5	1	1	1	1	1	—	5	5	—
原料醇	十八烷醇	十四烷醇	十四烷醇	十八烷醇	十八烷醇	十八烷醇	十八烷醇						
催化剂量 ^{*2} (质量%)	3	3	3	3	3	3	3	10	10	3	3	3	3
反应温度(°C)	280	280	280	280	280	280	280	240	240	280	280	280	280
反应时间(h)	1	5	5	3	5	5	4	8	6	5	5	5	2
烯烃收率(%)	89	80	76	94	94	98	96	97	94	57	10	6	84
二聚体生成率 (%)	6.8	4.3	5.0	6.1	4.3	1.5	3.5	2.1	3.9	3.4	1.0	0.0	16.0
单体烯烃选择率 (%)	93	95	94	94	96	98	96	98	96	94	91	100	84

[0128] *1:相对于氧化铝以氧化物进行换算的值

[0129] *2:相对于原料醇的量

[0130] *3:日辉触媒化成株式会社制造, Si/Al = 81/19(摩尔比)

[0131] 根据表 1 的结果可知,在使用担载有电负性高于铝的元素的氧化物的催化剂的情况下,烯烃的收率非常高。

[0132] 如上所述,本发明的制造方法能够在长链脂肪族伯醇的脱水反应中以短暂的反应时间高收率地制造长链烯烃。

[0133] 实施例 10[磺化反应]

[0134] 获得磺化产物的工序

[0135] 将机械搅拌器和温度计安装于 3000mL 的四口烧瓶,进一步安装 2 个滴加漏斗。在使该四口烧瓶内成为减压状态之后,用氮气回到大气压进行了氮气置换之后,投入 1,4-二氧六环(和光纯药株式会社制造)211g 和氯仿(和光纯药株式会社制造)975g,以四口烧瓶内的溶液的温度成为 5°C 以下的方式用冰浴进行冷却。冷却后,从滴加漏斗中用 1 小时滴加 56.8g 硫酸酐“NISSO SULFAN”(日曹金属化学株式会社制造)。在滴加结束之后搅拌 0.5 小时。之后,从滴下漏斗中用 1 小时滴加 152g 实施例 5 中制得的烯烃。

[0136] 进行中和以及水解处理的工序

[0137] 将 48 质量%的氢氧化钠水溶液 119g 和离子交换水 302g 投入到 3000mL 的 SUS 烧杯中,用冰浴进行冷却。充分冷却之后,一边用冰浴进行冷却一边慢慢地添加在反应工序中所获得的溶液,用高速搅拌机进行搅拌。在将所述反应工序中获得的溶液全部投入到所述烧杯中之后,以 5000rpm 搅拌 3 小时。

[0138] 将中和工序中获得的溶液充填于茄型烧瓶中,一边用 55°C 的热水浴进行加热一边

用旋转蒸发器将氯仿、1,4-二氧六环以及水蒸馏除去。将 670g 离子交换水添加到所获得的浓缩物中,从而调制出含有 40 质量%浓度的烯烴磺酸钠的水溶液。将所述水溶液中的 400g 投入到 1L 高压釜中,通过在 160°C 温度条件下使之反应 3 小时,获得 385g 烯烴磺酸钠水溶液。

[0139] 所获得的烯烴磺酸钠水溶液的有效成分为 16 质量%。另外,所述有效成分的量是通过使用了苳索氯铵溶液的电位差滴定法而求得的(合成洗涤剂试验法 JIS K3362)。