



(10) **DE 11 2013 006 222 B4** 2024.10.31

(12)

## Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2013 006 222.4**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2013/084164**  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2014/103898**  
(86) PCT-Anmeldetag: **19.12.2013**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **03.07.2014**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **24.09.2015**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **31.10.2024**

(51) Int Cl.: **C07C 1/24 (2006.01)**  
**B01J 21/08 (2006.01)**  
**B01J 23/30 (2006.01)**  
**B01J 27/053 (2006.01)**  
**B01J 27/16 (2006.01)**  
**C07C 11/02 (2006.01)**  
**C07B 61/00 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität: <b>2012/282969</b> <b>26.12.2012</b> <b>JP</b>	(72) Erfinder: <b>Takada, Shingo, Wakayama-shi, Wakayama, JP</b>
(73) Patentinhaber: <b>Kao Corporation, Tokyo, JP</b>	(56) Ermittelte Stand der Technik: <b>US</b> <b>3 246 045</b> <b>A</b> <b>WO</b> <b>97/ 03 932</b> <b>A1</b>
(74) Vertreter: <b>HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte PartmbB, 81925 München, DE</b>	

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Erzeugung von Olefin**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Olefinen, umfassend den Schritt der Durchführung einer Dehydratisierungsreaktion mit einem Alkohol mit nicht weniger als 8 und nicht mehr als 22 Kohlenstoffatomen in der Gegenwart eines festen sauren Katalysators, worin der feste saure Katalysator Aluminiumoxid und ein Oxid aus einem Element mit einer höheren Elektronegativität enthält als die von Aluminium, das auf dem Aluminiumoxid getragen ist, worin die Dehydratisierungsreaktion eine Flüssigphasenreaktion ist und die durchschnittliche Porengröße des Katalysators nicht weniger als 5 nm und nicht mehr als 50 nm ist.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von langkettigen Olefinen.

## Hintergrund der Erfindung

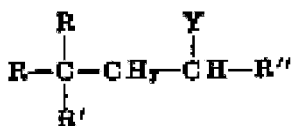
**[0002]** Verschiedene Verfahren zur Erzeugung von Olefin-Verbindungen durch Dehydratisierungsreaktion von Alkoholen sind bekannt. Beispielsweise offenbart Patentliteratur 1 ein Verfahren zur Erzeugung einer Olefin-Verbindung durch Durchführen einer Dehydratisierungsreaktion mit einem tertiären Alkohol in einer Gasphase bei einer Temperatur von 200 bis 400°C in der Gegenwart eines Aluminosilicates als festen Katalysator.

**[0003]** Zusätzlich offenbart Patentliteratur 2 ein Verfahren zur Erzeugung von Ethylen durch Durchführen einer Dehydratisierungsreaktion von Ethanol in einer Gasphase in der Gegenwart eines Katalysators, hergestellt durch Zugabe eines Phosphates zu einem aktiven Aluminiumoxid.

**[0004]** Auf der anderen Seite haben diese Erfinder festgestellt, daß Olefine für eine kurze Zeitperiode mit hoher Ausbeute hergestellt werden können, indem ein langkettiger Alkohol eine Flüssigphasen-Dehydratisierungsreaktion unter Verwendung eines Katalysators mit spezifischen schwach-sauren Stellen wie  $\gamma$ -Alumina unterworfen wird, und haben zuvor eine Patentanmeldung, die dieses betrifft, eingereicht (siehe Patentliteratur 3).

**[0005]** WO97/03932 A1 beschreibt die Dehydrierung von primären Alkoholen zu alpha-ungesättigten Kohlenwasserstoffen, indem man sie mit einem Katalysator aus Niobsäure und/oder Tantalsäure in Kontakt bringt. Der Katalysator kann vor der Reaktion durch Erhitzen aktiviert werden.

**[0006]** US 3 246 045 A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von terminalen Olefinen, umfassend das Inkontaktbringen eines Einsatzmaterials mit der Strukturformel



worin R eine niedere Alkylgruppe ist, R' ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und einer niederen Alkylgruppe, Y ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Hydroxy, und wenn Y Wasserstoff ist, R'' Hydroxymethyl ist, und wenn Y Hydroxy ist, R'' Methyl ist, wobei das Einsatzmaterial bis zu etwa 12 Kohlenstoffatome enthält, mit einem Katalysator, der im Wesentlichen aus einer katalytischen Menge Alkalimetallsulfat mit einer Atomzahl von 11 bis 55 auf Aluminiumoxid besteht, unter Dehydratisierungsbedingungen, die eine Temperatur von etwa 600 bis 975° F einschließen.

## Liste der Druckschriften

## Patentliteratur

Patentliteratur 1: JP 2008-56671A

Patentliteratur 2: JP 59-40057B

Patentliteratur 3: WO 2011/052732A

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0007]** Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Olefinen, umfassend den Schritt der Durchführung einer Dehydratisierungsreaktion mit einem Alkohol mit nicht weniger als 8 und nicht mehr als 22 Kohlenstoffatomen in der Gegenwart eines festen sauren Katalysators, worin der feste saure Katalysator Aluminiumoxid und ein Oxid aus einem Element mit einer höheren Elektronegativität umfaßt als die von Aluminium, das auf dem Aluminiumoxid getragen wird, worin die Dehydratisierungsreaktion eine Flüssigpha-

senreaktion ist und die durchschnittliche Porengröße des Katalysators nicht weniger als 5 nm und nicht mehr als 50 nm ist.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0008]** In der Gasphasenreaktion wie typischerweise bei den Verfahren, die in der Patentliteratur 1 und 2 beschrieben sind, ist es jedoch erforderlich, eine Gesamtmenge des darin verwendeten Ausgangsmaterials zu verdampfen, so daß insbesondere bei Verdampfen des langkettigen aliphatischen Alkohols mit einem hohen Siedepunkt ein hoher Energieverbrauch erforderlich ist, was angesichts der Kosten nachteilig ist. Weiterhin neigt der in Patentliteratur 1 verwendete Silica-Alumina-Katalysator dazu, die Olefine zu verzweigen, aufgrund der Alkyl-Umlagerung zusammen mit der Produktion eines Multimers der Olefine, so daß ein Problem auftreten kann, daß die Ausbeute des bezweckten Reaktionsproduktes erniedrigt wird. Zusätzlich ist in der Patentliteratur 2 lediglich beschrieben, die Zersetzung von Kohlenstoff-haltigen Substanzen zu unterdrücken, aber es gibt keine Beschreibung bezüglich der Unterdrückung der Verzweigung der Olefine aufgrund der Alkyl-Umlagerung und der Produktion von Multimeren aus den Olefinen.

**[0009]** Die durch das Verfahren, das in Patentliteratur 3 beschrieben ist, erzeugten Olefine enthalten lediglich eine kleine Menge an Nebenprodukten, erzeugt aufgrund der Produktion von Multimeren oder durch Verzweigung. Jedoch ist weiterhin erforderlich, ein Verfahren zur Erzeugung von Olefinen mit einer noch höheren Effizienz zu entwickeln.

**[0010]** Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von langkettigen Olefinen für eine kurze Zeitperiode mit hoher Effizienz durch Durchführen einer Dehydratisierungsreaktion mit einem langkettigen aliphatischen Alkohol.

**[0011]** Diese Erfinder haben festgestellt, daß bei Durchführung einer Dehydratisierungsreaktion mit einem langkettigen aliphatischen Alkohol in der Gegenwart eines spezifischen Katalysators es möglich ist, langkettige Olefine für kurze Zeitperiode mit hoher Ausbeute zu erzeugen.

**[0012]** Mehr spezifisch ist das Verfahren zur Erzeugung von Olefinen gemäß dieser Erfindung ein solches Verfahren, worin ein Alkohol einer Dehydratisierungsreaktion in der Gegenwart eines festen sauren Katalysators unterworfen wird, unter Erzeugung von Olefinen. Der feste saure Katalysator ist aus Aluminiumoxid und einem Oxid aus einem Element mit einer höheren Elektronegativität als der von Aluminium, das aus dem Aluminiumoxid getragen ist, gebildet.

**[0013]** Das Produktionsverfahren dieser Erfindung kann ein Verfahren zur Erzeugung von langkettigen Olefinen für eine kurze Zeitperiode mit einer hohen Ausbeute und einer hohen Selektivität ergeben, indem ein langkettiger aliphatischer Alkohol einer Dehydratisierungsreaktion unterworfen wird.

**[0014]** Das Verfahren zur Erzeugung von Olefinen gemäß dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Erzeugung von Olefinen durch Durchführen einer Dehydratisierungsreaktion mit einem Alkohol unter Verwendung eines festen sauren Katalysators, hergestellt durch Tragen eines Oxides aus einem Element mit einer höheren Elektronegativität als der von Aluminium auf Aluminiumoxid.

#### [Katalysator]

**[0015]** In dieser Erfindung wird der feste saure Katalysator verwendet, hergestellt durch Tragen eines Oxides aus einem Element mit einer höheren Elektronegativität als die von Aluminium auf Aluminiumoxid. Der Wert der Elektronegativität, wie er erfindungsgemäß verwendet wird, bedeutet den Wert einer Pauling-Elektronegativität.

**[0016]** Die Elektronegativität des festen sauren Katalysators ist bevorzugt nicht weniger als 1,6, mehr bevorzugt nicht weniger als 1,7 und noch mehr bevorzugt nicht weniger als 1,8 und ist ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 2,6 und mehr bevorzugt nicht mehr als 2,0 angesichts der Unterdrückung des Auftretens von Nebenreaktionen.

**[0017]** Beispiele des Elementes mit einer höheren Elektronegativität als Aluminium (Al: 1,5) umfassen Schwefel (S: 2,8), Wolfram (W: 1,7), Phosphor (P: 2,1), Silicium (Si: 1,8), Molybdän (Mo: 1,8), Eisen (Fe: 1,8), Cobalt (Co: 1,8), Nickel (Ni: 1,8), Kupfer (Cu: 1,9), Zink (Zn: 1,6), Bor (B: 2,0), Gallium (Ga: 1,6), Indium (In: 1,7), Germanium (Ge: 1,8), Zinn (Sn: 1,8), Antimon (Sb: 1,9), Wismut (Bi: 1,9) und Selen (Se: 2,4). Von

diesen Elementen sind angesichts der Unterdrückung des Auftretens von Nebenreaktionen Schwefel (S), Wolfram (W), Phosphor (P) und Silicium (Si) bevorzugt. Der numerische Wert bei den obigen jeweiligen Klammern bedeutet den Wert einer Pauling-Elektro negativität des Elementes.

**[0018]** Als Verbindung als eine Oxid-Quelle des Elementes ist angesichts der guten katalytischen Aktivität zumindest eine Verbindung bevorzugt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem wasserlöslichen Ammoniumsalz, Metallalkoxid und einer Oxosäure und einem Salz davon. Spezifische Beispiele der Verbindung als Oxidquelle des Elementes umfassen wasserlösliche Ammoniumsalze wie Ammoniumsulfat und Ammoniumwolframat, Metallalkoxide, die durch Hydrolyse wasserlöslich gemacht sind, wie Tetramethylorthosilicat und Tetraethylorthosilicat und Oxosäuren wie Silicawolframsäure und Phosphorwolframsäure und Salze davon. Die katalytische Aktivität, wie sie hierin verwendet wird, bedeutet eine Reaktionsrate der obigen Dehydratisierungsreaktion gemäß dieser Erfindung bei Verwendung des obigen Katalysators darin.

**[0019]** Weitere spezifische Beispiele der Verbindung als eine Oxidquelle des Elementes umfassen zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Wolframsäure, Ammoniumwolframat, Natriumwolframat, Kaliumwolframat, Calciumwolframat, Ammoniumparawolframat, Ammoniummetawolframat, Silicawolframsäure, Phosphorwolframsäure, Ammoniumphosphowolframat, Natriumphosphowolframat, Kaliumphosphowolframat, kolloides Silica, Silicagel, Wasserglas, Tetramethylammoniumsilicat, Tetramethylorthosilicat, Tetraethylorthosilicat, Phosphorsäure, Ammoniumphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Magnesiumphosphat und Calciumphosphat.

**[0020]** Von diesen Verbindungen sind angesichts einer guten katalytischen Aktivität Ammoniumsulfat, Ammoniumwolframat, Diammoniumhydrogenphosphat und Tetraethylorthosilicat bevorzugt als Oxidquelle des Elementes. Bei Verwendung eines solchen Katalysators läuft die Dehydratisierungsreaktion des langkettigen Alkohols schnell ab, so daß die langkettigen Olefine als Zielprodukt mit hoher Ausbeute erzeugt werden können.

**[0021]** Die Menge des Oxides aus dem Element, das auf Aluminiumoxid getragen ist, ist bevorzugt nicht weniger als 0,01 Massen%, mehr bevorzugt nicht weniger als 0,1 Massen%, noch mehr bevorzugt nicht weniger als 0,5 Massen% und weiter noch mehr bevorzugt nicht weniger als 0,8 Massen% angesichts einer guten katalytischen Aktivität, auf der Basis der Menge des Aluminiumoxids. Aus dem gleichen Gesichtspunkt ist die Menge des Oxides aus dem Element, getragen auf Aluminiumoxid, bevorzugt nicht mehr als 10 Massen%, mehr bevorzugt nicht mehr als 9 Massen%, noch mehr bevorzugt nicht mehr als 8 Massen%, weiterhin bevorzugt nicht mehr als 7 Massen% und weiter noch mehr bevorzugt nicht als 2 Massen%, auf der Basis der Menge an Aluminiumoxid.

**[0022]** Wenn die Menge des Oxides aus dem Element, getragen auf Aluminiumoxid, innerhalb des oben angegebenen Bereiches liegt, ist es möglich, die Reaktion in kurzer Zeitperiode zu vollenden.

**[0023]** Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator kann durch ein Verfahren hergestellt werden, bei dem bis zur Trockene verdampft wird, durch ein Absorptionsverfahren, Äquilibrierungs-Adsorptionsverfahren, Porenfüllverfahren, Sprühverfahren, Ausfällverfahren oder dergleichen.

**[0024]** Als spezifisches Verfahren zur Herstellung des Katalysators können angesichts einer guten katalytischen Aktivität davon das Verfahren erwähnt werden, umfassend die Schritte zum Mischen einer wäßrigen Suspension oder eines wasserhaltigen Feststoffes aus dem Aluminiumoxid, einer Verbindung als Oxid-Quelle aus dem Element oder dem Oxid aus dem Element und Ionen-Austauschwasser zur Herstellung eines imprägnierten Produktes und Trocknen und Calcinierten des resultierenden imprägnierten Produktes. Das Aluminiumoxid, das als Träger agiert, kann beispielsweise durch ein Ausfällverfahren, ein Sol-Gel-Verfahren oder ein Alkoxidverfahren hergestellt werden. Angesichts einer guten katalytischen Aktivität des resultierenden Katalysators ist das oben verwendete Aluminiumoxid bevorzugt in der Form eines calcinierten Produktes, erhalten durch Calcinierten dieses bei einer Temperatur von nicht weniger als 400°C, mehr bevorzugt nicht weniger als 450°C und weiterhin bevorzugt nicht weniger als 500°C. Aus dem gleichen Gesichtspunkt ist die Temperatur des Calcinierten ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 900°C, mehr bevorzugt nicht mehr als 850°C und noch mehr bevorzugt nicht mehr als 800°C. Erfindungsgemäß ist angesichts einer guten katalytischen Aktivität des resultierenden Katalysators das Aluminiumoxid bevorzugt  $\gamma$ -Aluminiumoxid.

**[0025]** Die Temperatur, bei der das Aluminiumoxid mit der Verbindung als eine Oxid-Quelle des Elementes oder des Oxids des Elementes imprägniert ist, bevorzugt nicht weniger als 0°C, mehr bevorzugt nicht weniger

als 20°C, weiter bevorzugt nicht weniger als 50°C und noch weiter bevorzugt nicht weniger als 60°C und ist ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 100°C, mehr bevorzugt nicht mehr als 95°C, noch mehr bevorzugt nicht mehr als 90°C und weiter noch mehr bevorzugt nicht mehr als 80°C angesichts einer hohen Tragegeschwindigkeit und Gleichmäßigkeit des resultierenden Katalysators.

**[0026]** Die Zeit der Imprägnierung ist bevorzugt nicht weniger als 0,1 Stunden, mehr bevorzugt nicht weniger als 0,2 Stunden und noch mehr bevorzugt nicht weniger als 0,5 Stunden und ist ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 10 Stunden, mehr bevorzugt nicht mehr als 5 Stunden und noch mehr bevorzugt nicht mehr als 2 Stunden angesichts einer hohen Tragegeschwindigkeit und einer Gleichmäßigkeit des resultierenden Katalysators.

**[0027]** Die Calciniertemperatur des imprägnierten Produktes ist bevorzugt nicht weniger als 300°C, mehr bevorzugt nicht weniger als 400°C, noch mehr bevorzugt nicht weniger als 450°C angesichts einer guten katalytischen Aktivität des resultierenden Katalysators und ist ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 900°C, mehr bevorzugt nicht mehr als 850°C, noch mehr bevorzugt nicht mehr als 800°C, weiterhin mehr bevorzugt nicht mehr als 700°C und weiterhin noch mehr bevorzugt nicht mehr als 600°C angesichts der Verhinderung einer Reduktion der Oberfläche des resultierenden Katalysators und des Erzielens eines hohen Dispersionsgrades des zu tragenden Elementes.

**[0028]** Die Calciniervzeit des imprägnierten Produktes ist bevorzugt nicht weniger als 1 Stunde und mehr bevorzugt nicht weniger als 2 Stunden angesichts einer guten katalytischen Aktivität des resultierenden Katalysators und ist ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 10 Stunden und mehr bevorzugt nicht mehr als 5 Stunden angesichts der Verhinderung der Reduktion der Oberfläche des resultierenden Katalysators und des Erzielens eines hohen Dispersionsgrades des zu tragenden Elementes.

**[0029]** Die beim Calcinieren verwendete Atmosphäre ist nicht besonders beschränkt und das Calcinieren kann in einer Inertgasatmosphäre, oxidierenden Atmosphäre oder reduzierenden Atmosphäre durchgeführt werden. Weiterhin kann das Calcinieren in einem geschlossenen oder einem Gas-Fließ-Zustand durchgeführt werden. Erfindungsgemäß wird angesichts einer guten katalytischen Aktivität des resultierenden Katalysators das Calcinieren bevorzugt in einem Gasfluß von Luft oder Sauerstoff durchgeführt.

**[0030]** Der somit erhaltene Katalysator wird in einem aggregierten Zustand gehalten und kann daher angemessen zu einem Pulver oder Körnchen pulverisiert oder zu Nadeln, Pellets, etc. bei Verwendung geformt werden.

**[0031]** Wenn der Katalysator in Form eines Pulvers verwendet wird, ist die durchschnittliche Teilchengröße des Pulvers bevorzugt nicht weniger als 1 µm, mehr bevorzugt nicht weniger als 5 µm, noch mehr bevorzugt nicht weniger als 10 µm, noch weiter mehr bevorzugt nicht weniger als 20 µm und weiter noch mehr bevorzugt nicht weniger als 30 µm angesichts der erleichterten Wiedergewinnung des Katalysators nach der Vollendung der Reaktion und ist ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 300 µm, mehr bevorzugt nicht mehr als 250 µm, noch mehr bevorzugt nicht mehr als 200 µm, weiter mehr bevorzugt nicht mehr als 150 µm, weiterhin noch mehr bevorzugt nicht mehr als 100 µm, und weiter noch weiter bevorzugt nicht mehr als 50 µm angesichts einer guten katalytischen Aktivität des resultierenden Katalysators.

**[0032]** Die spezifische BET-Oberfläche des Katalysators ist bevorzugt nicht weniger als 100 m<sup>2</sup>/g, mehr bevorzugt nicht weniger als 120 m<sup>2</sup>/g und weiter mehr bevorzugt nicht weniger als 140 m<sup>2</sup>/g angesichts einer guten katalytischen Aktivität des resultierenden Katalysators und ist ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 500 m<sup>2</sup>/g, mehr bevorzugt nicht mehr als 400 m<sup>2</sup>/g, weiter mehr bevorzugt nicht mehr als 300 m<sup>2</sup>/g und weiterhin noch mehr bevorzugt nicht mehr als 200 m<sup>2</sup>/g angesichts einer guten Dauerhaftigkeit und hohen Festigkeit des resultierenden Katalysators.

**[0033]** Die durchschnittliche Porengröße des Katalysators ist nicht weniger als 5 nm, bevorzugt nicht weniger als 7 nm und mehr bevorzugt nicht weniger als 9 nm angesichts einer guten katalytischen Aktivität des resultierenden Katalysators und ist ebenfalls nicht mehr als 50 nm, bevorzugt nicht mehr als 40 nm, mehr bevorzugt nicht mehr als 25 nm, noch mehr bevorzugt nicht mehr als 25 nm und weiterhin noch mehr bevorzugt nicht mehr als 15 nm aus dem gleichen Gesichtspunkt.

**[0034]** Das Porenvolumen des Katalysators ist bevorzugt nicht weniger als 0,20 cm<sup>3</sup>/g, mehr bevorzugt nicht weniger als 0,25 cm<sup>3</sup>/g und weiter bevorzugt nicht weniger als 0,30 cm<sup>3</sup>/g angesichts einer guten katalytischen Aktivität des resultierenden Katalysators und ist ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 2,0 cm<sup>3</sup>/g, nicht

mehr als 1,5 cm<sup>3</sup>/g, weiterhin bevorzugt nicht mehr als 1,2 cm<sup>3</sup>/g, noch mehr bevorzugt nicht mehr als 1,0 cm<sup>3</sup>/g und weiterhin noch mehr bevorzugt nicht mehr als 0,7 cm<sup>3</sup>/g aus dem gleichen Gesichtspunkt.

**[0035]** Die durchschnittliche Teilchengröße ist eine mittlere Teilchengröße des Katalysators, die wie folgt bestimmt ist. Das heißt 0,05 g des Katalysators werden dispergiert, während in Ethanol (erhältlich von Kanto Chemical Co., Inc.: Cica-Reagenz ersten Grades) als Meßlösungsmittel zum Messen der Teilchengrößen davon (Rührrate: Level 4) unter Verwendung eines Laserbeugungs-Streuteilchengrößen-Verteilungsanalysegeräts „LA-920“ (erhältlich von HORIBA Ltd.) gerührt wird, und eine mittlere Teilchengröße des Katalysators wird von den somit gemessenen Teilchengrößen berechnet, unter der Annahme, daß ein Refraktionsindex des Katalysators 1,10 ist.

**[0036]** Die spezifische BET-Oberfläche, die durchschnittliche Porengröße und das Porenvolumen des Katalysators können durch die folgenden Verfahren gemessen werden. Unter Verwendung eines beschleunigten Oberflächenporosimetrie-Analysegerätes „ASAP2020“, erhältlich von Micromeritics Instrument Corp., wird eine Probe bei 250°C 5 Stunden wärmebehandelt und dann wird eine spezifische BET-Oberfläche der Probe durch ein Vielpunktverfahren unter Verwendung von flüssigem Stickstoff gemessen, unter Erhalt des Wertes in einem solchen Bereich, daß ein Parameter C positiv ist.

**[0037]** Das Porenvolumen des Katalysators kann durch ein BJH-Verfahren (Barrett-Joyner-Halenda-Verfahren) berechnet werden, und weiterhin wird eine Peak-Spitze einer Porenverteilungskurve für den Katalysator als durchschnittliche Porengröße davon definiert. Das BJH-Verfahren, wie es hierin verwendet wird, ist ein solches Verfahren, worin das Porenvolumen von dem einer zylindrigen Pore als Modellpore berechnet wird, die nicht mit irgendeiner anderen Pore verbunden ist, zum Bestimmen der Porenverteilung durch Kapillarkondensation und vielschichtiger Adsorption eines Stickstoffgases. Die Details des BJH-Verfahrens sind in „SHI-MADZU Review“, Bd. 48, Nr. 1, S. 35 bis 44, 1991 beschrieben.

**[0038]** Die Menge des in einer suspendierten Bettreaktion verwendeten Katalysators ist bevorzugt nicht weniger als 0,1 Massen%, mehr bevorzugt nicht weniger als 0,3 Massen%, noch mehr bevorzugt nicht weniger als 0,5 Massen% und weiterhin bevorzugt nicht weniger als 2 Massen% und ist ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 30 Massen%, mehr bevorzugt nicht mehr als 20 Massen%, weiterhin bevorzugt nicht mehr als 15 Massen% und weiter bevorzugt nicht mehr als 12 Massen% auf der Basis des Alkohols als Ausgangsmaterial. Wenn die Menge des verwendeten Katalysators innerhalb des oben angegebenen Bereiches liegt, ist es möglich, die Reaktionstemperatur zu reduzieren und daher ein ökonomisch vorteilhaftes Verfahren anzugeben.

**[0039]** Die Details des Mechanismus der Reaktion unter Verwendung des oben erwähnten Katalysators sind noch unklar, aber es wird überlegt, daß die Reaktion wie folgt abläuft. Es wird überlegt, daß das Aluminiumoxid angemessen bezüglich der Säurestärke durch die Wirkung des Elementes, das darauf getragen ist, das eine höhere Elektronegativität hat, erhöht wird, so daß die Reaktionsaktivität verstärkt wird.

[Alkohol als Ausgangsmaterial]

**[0040]** Die Zahl der Kohlenstoffatome, die im Alkohol, der als Ausgangsmaterial in dieser Erfindung verwendet wird, enthalten sind, ist bevorzugt nicht weniger als 8, mehr bevorzugt nicht weniger als 12 und noch mehr bevorzugt nicht weniger als 14 und ist ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 22, mehr bevorzugt nicht mehr als 20 und noch mehr bevorzugt nicht mehr als 18 angesichts der Nützlichkeit der resultierenden Olefine. Angesichts des gleichen Gesichtspunktes ist die Zahl der Kohlenstoffatome, die im Alkohol enthalten sind, nicht weniger als 8 und nicht mehr als 22, bevorzugt nicht weniger als 12 und nicht mehr als 20, und mehr bevorzugt nicht weniger als 14 und nicht mehr als 18. Der Alkohol als Ausgangsmaterial ist mehr bevorzugt ein primärer Alkohol.

**[0041]** Spezifische Beispiele des bevorzugten Alkohols als Ausgangsmaterial umfassen zumindest einen Alkohol, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Dodecanol, 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol, 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol, 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Nonadecanol und 1-Eicosanol angesichts der Nützlichkeit der resultierenden Olefine.

[Organisches Lösungsmittel]

**[0042]** Bei dem Produktionsverfahren dieser Erfindung kann ein organisches Lösungsmittel nach Bedarf verwendet werden. Das erfindungsgemäß verwendbare organische Lösungsmittel ist nicht besonders

beschränkt, solange das organische Lösungsmittel in einem flüssigen Zustand bei der Reaktionstemperatur gehalten wird und mit dem Substrat und dem Reaktionsprodukt kompatibel ist und solange das organische Lösungsmittel keine nachteiligen Einfluß auf die Reaktion hat. Das organische Lösungsmittel kann in der Form einer Mischung von organischen Lösungsmitteln vorliegen. Zusätzlich ist das organische Lösungsmittel bevorzugt von dem Reaktionsprodukt durch Verwendung eines Unterschiedes zwischen den Siedepunkten davon nach Vollendung der Reaktion trennbar.

**[0043]** Beispiele des bevorzugten organischen Lösungsmittels, das erfindungsgemäß verwendbar ist, umfassen organische Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoff-Basis wie gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe.

**[0044]** Der gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff kann ein geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoff sein.

**[0045]** Spezifische Beispiele des gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes umfassen Verbindungen mit nicht weniger als 10 und nicht mehr als 35 Kohlenstoffatomen wie Tridecan, Hexadecan, Octadecan, Eicosan, Docosan, Triacontan und Squaran.

**[0046]** Zusätzlich kann der gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff ebenfalls in der Form einer Mischung wie flüssiges Paraffin, Kohlenwasserstoffe auf Naphthen-Basis und auf Isoparaffin-Basis vorliegen. Als gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff kann ebenfalls festes Paraffin verwendet werden, das in einem festen Zustand bei normaler Temperatur gehalten wird, aber in einem flüssigen Zustand bei Raumtemperatur sich ändert.

**[0047]** Als gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff können ebenfalls Oligomere von Propylen, Isobuten, etc. verwendet werden.

**[0048]** Der ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff kann ein geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoff sein.

**[0049]** Spezifische Beispiele des ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes umfassen Verbindungen, die bevorzugt nicht weniger als 15 Kohlenstoffatome und mehr bevorzugt nicht weniger als 30 Kohlenstoffatome und bevorzugt nicht mehr als 35 Kohlenstoffatome und mehr bevorzugt nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome haben wie Eicosen, Heneicosen, Docosen, Trocosen und Squalen. Der ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff kann in der Form einer Mischung von ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen vorliegen.

**[0050]** Spezifische Beispiele des aromatischen Kohlenwasserstoffes umfassen Alkylbenzole und Alkyl-naphthaline wie n-Dodecylbenzol, n-Tridecylbenzol, n-Tetradecylbenzol, n-Pentadecylbenzol, n-Hexadecylbenzol und Diisopropylnaphthalin.

#### [Dehydratisierungsreaktion (Olefin-Bildungsreaktion)]

**[0051]** Die in dem Verfahren dieser Erfindung angewandte Reaktion ist eine Dehydratisierungsreaktion des Alkohols. Wenn bei der Reaktion als Nebenprodukt erzeugtes Wasser vorliegt oder im Reaktionssystem verbleibt, kann die Reaktionsrate erniedrigt werden. Aus diesem Grund wird angesichts der Erhöhung der Reaktionsrate ein Inertgas wie Stickstoff und Argon bevorzugt in das Reaktionssystem eingeführt, während unter vermindertem Druck von üblicherweise nicht weniger als 0,03 mPa und nichtweniger als 0,09 MPa oder unter normalem Druck zur Durchführung der Reaktion unter Entfernung des in der Reaktion erzeugten Wassers aus dem Reaktionssystem gerührt wird.

**[0052]** Die Reaktionstemperatur ist bevorzugt nicht höher als ein Siedepunkt des Alkohols als Ausgangsmaterial angesichts des Erzielens einer hohen Reaktionsrate und der Unterdrückung des Auftretens von unerwünschten Nebenreaktionen wie Alkyl-Umlagerung und Produktion von Multimeren der Olefine. Mehr spezifisch ist die Reaktionstemperatur bevorzugt nicht weniger als 150°C, mehr bevorzugt nicht weniger als 200°C, noch mehr bevorzugt nicht weniger als 220°C, weiterhin bevorzugt nicht mehr als 230°C und weiterhin noch mehr bevorzugt nicht weniger als 270°C angesichts der Unterdrückung des Auftretens von unerwünschten Nebenreaktionen und des Erzielens einer hohen Reaktionsrate, und ist ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 350°C, mehr bevorzugt nicht mehr als 310°C, noch mehr bevorzugt nicht höher als 295°C und

noch mehr bevorzugt nicht höher als 290°C angesichts einer hohen Energieeffizienz und einer geringen Last bei den Anlagen.

**[0053]** Erfindungsgemäß wird die Olefin-Bildungsreaktion in einer Flüssigphasenreaktion durchgeführt. Die Flüssigphasenreaktion, die hierin verwendet wird, bedeutet eine Reaktion, die bei einer Temperatur von nicht mehr als einem Siedepunkt des Alkohols aus Ausgangsmaterial durchgeführt wird, das heißt nicht mehr als eine Temperatur, bei der eine Flüssigphase noch vorhanden ist. Wenn die Olefin-Bildungsreaktion in der Flüssigphasenreaktion durchgeführt wird, ist es nicht notwendig, die Gesamtmenge des Ausgangsmaterial zu verdampfen, und es ist daher möglich, eine Erhöhung der Produktionskosten zu unterdrücken. Zusätzlich ist es möglich, das Auftreten von Verzweigungen der Olefine aufgrund einer Alkyl-Umlagerung und Produktion von Multimeren der Olefine zu unterdrücken und daher das Zielprodukt mit hoher Ausbeute herzustellen.

**[0054]** Angesichts einer hohen Ausbeute der Olefine als Zielprodukt kann die Reaktionszeit so gesteuert werden, daß die Reaktionsrate des Alkohols bevorzugt nicht weniger als 95 %, mehr bevorzugt nicht weniger als 97 % und weiterhin bevorzugt nicht weniger als 98 % ist. Die Reaktionszeit kann in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, der Art des verwendeten organischen Lösungsmittels ebenso wie der Art und Menge des verwendeten Katalysators, etc. variieren. In suspendierten Bett-Chargen-Reaktionen ist die Reaktionszeit bevorzugt nicht weniger als 0,1 Stunden, mehr bevorzugt nicht weniger als 0,5 Stunden und noch mehr bevorzugt nicht weniger als 1 Stunde und ist bevorzugt nicht mehr als 20 Stunden, mehr bevorzugt nicht mehr als 10 Stunden und noch mehr bevorzugt nicht mehr als 7 Stunden.

**[0055]** In der Festbettreaktion ist angesichts einer hohen Ausbeute LHSV (flüssige stündliche Raumgeschwindigkeit) bevorzugt nicht weniger als 0,05/h, mehr nicht weniger als 0,1/h und noch mehr bevorzugt nicht weniger als 0,2/h. Aus dem gleichen Grund ist LHSV ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 10/h, mehr bevorzugt nicht mehr als 7/h und noch mehr bevorzugt nicht mehr als 5/h.

**[0056]** Gemäß dem Produktsverfahren dieser Erfindung ist die Reaktionsrate des Alkohols üblicherweise nicht weniger als 80 %, bevorzugt nicht weniger als 90 %, und die Ausbeute der Olefine erreicht üblicherweise nicht weniger als 90 %. Zusätzlich sind die Produktionsrate von verzweigten Olefinen und Dimeren von Olefinen, die in den resultierenden Olefinen enthalten sind, üblicherweise nicht mehr als 5 %. Die Olefine, die durch das Produktionsverfahren dieser Erfindung erhalten sind, enthalten einen hohen Anteil an intern isomerisierten Olefinen, und es ist daher möglich, leicht das Zielprodukt mit intern isomerisierten Olefinen in einer Menge von 30 % oder mehr auf der Basis der gesamten Olefine zu erhalten.

**[0057]** Erfindungsgemäß können nur die Olefine von dem somit erhaltenen Reaktionsprodukt durch destillative Reinigung getrennt werden. Die durch destillative Reinigung somit erzeugten hochreinen Olefine sind als Ausgangsmaterial oder als Zwischenprodukt für Tenside, organische Lösungsmittel, Weichmacher, Schlichtemittel, etc. nützlich.

#### [Verfahren zur Erzeugung von Olefinsulfonat]

**[0058]** Das Verfahren zur Erzeugung eines Olefinsulfonates gemäß dieser Erfindung umfaßt die Schritte der Sulfonierung der Olefine, erzeugt durch das obige Verfahren dieser Erfindung, unter Erhalt eines sulfonierten Produktes; und Neutralisieren des sulfonierten Produktes und anschließende Durchführung einer Hydrolysebehandlung mit dem resultierenden neutralisierten Produkt.

**[0059]** Die Sulfonierungsreaktion im Schritt für den Erhalt des sulfonierten Produktes kann durchgeführt werden durch Reaktion von 1 mol der Olefine mit bevorzugt nicht weniger als 1 mol und nicht mehr als 1,2 mol Schwefeltrioxid oder Schwefelsäureanhydrid.

**[0060]** Die Reaktionstemperatur, die bei der Sulfonierungsreaktion verwendet wird, ist bevorzugt nicht weniger als 0°C und nicht höher als 40°C angesichts einer hohen Ausbeute.

**[0061]** Bei Verwendung von Schwefelsäureanhydrid in der Sulfonierungsreaktion ist die Reaktionstemperatur bevorzugt nicht weniger als 0°C und nicht höher als 20°C und mehr bevorzugt nicht weniger als 0°C und nicht höher als 10°C angesichts einer hohen Ausbeute.

**[0062]** Bei dem Schritt der Durchführung einer Hydrolysebehandlung mit dem neutralisierten Produkt kann die Neutralisierung durch Reaktion des neutralisierten Produktes mit einer wäßrigen Alkali-Lösung durchgeführt werden, so daß die wäßrige Alkali-Lösung in einer Menge von nicht weniger als 1 mol und nicht mehr

als 1,5 mol pro 1 mol einer stöchiometrischen Menge einer Sulfon-Gruppe im neutralisierten Produkt reagiert wird.

**[0063]** Beispiele der wäßrigen Alkali-Lösung, die bei der Neutralisierung verwendet wird, umfassen eine wäßrige Natriumhydroxid-Lösung, wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung, wäßrige Ammoniak-Lösung, wäßrige 2-Aminoethanol-Lösung oder dergleichen.

**[0064]** Die Hydrolysereaktion kann in der Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur von nicht weniger als 90°C und nicht mehr als 200°C für nicht weniger als 30 Minuten und nicht weniger als 4 Stunden durchgeführt werden.

**[0065]** Die Sulfonierungsreaktion und die Neutralisierungsreaktion können kontinuierlich durchgeführt werden. Nach Vollendung der Neutralisierungsreaktion kann das resultierende Produkt durch Extraktion, Waschen, etc. gereinigt werden.

**[0066]** Zusätzlich zu den oben erwähnten Ausführungsbeispielen gibt diese Erfindung folgende Aspekte bezüglich des Verfahrens zur Erzeugung von Olefinen an.

<1> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen, umfassend den Schritt der Durchführung einer Dehydratisierungsreaktion eines Alkohols in der Gegenwart eines festen sauren Katalysators, worin der feste saure Katalysator Aluminiumoxid und ein Oxid aus einem Element enthält, das eine höhere Elektronegativität hat als die von Aluminium, das auf dem Aluminiumoxid getragen ist, worin die Dehydratisierungsreaktion eine Flüssigphasenreaktion ist und die durchschnittliche Porengröße des Katalysators nicht weniger als 5 nm und nicht mehr als 50 nm ist.

<2> Verfahren zur Erzeugung der Olefine gemäß obigem Aspekt <1>, worin eine Elektronegativität des Oxides aus dem Element bevorzugt nicht weniger als 1,6, mehr bevorzugt nicht weniger als 1,7 und weiter mehr bevorzugt nicht weniger als 1,8 ist und ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 2,6 und mehr bevorzugt nicht mehr als 2,0 ist.

<3> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach dem obigen Aspekt <1> oder <2>, worin eine Menge des Oxides des Elementes, das auf dem Aluminiumoxid getragen ist, bevorzugt nicht weniger als 0,01 Massen%, mehr bevorzugt nicht weniger als 0,1 Massen%, noch mehr bevorzugt nicht weniger als 0,5 Massen% und weiter mehr bevorzugt nicht weniger als 0,8 Massen% ist und ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 10 Massen%, mehr bevorzugt nicht mehr als 9 Massen%, weiter bevorzugt nicht mehr als 8 Massen%, noch weiter bevorzugt nicht mehr als 7 Massen% und weiter noch mehr bevorzugt nicht mehr als 2 Massen% ist, auf der Basis des Aluminiumoxides.

<4> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <3>, worin das Element zumindest ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefel, Wolfram, Phosphor und Silicium.

<5> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <4>, worin ein Verfahren zur Erzeugung des Katalysators durch Tragen des Oxides aus dem Element auf dem Aluminiumoxid die Schritte des Mischens einer wäßrigen Suspension oder eines wasserhaltigen Feststoffes aus dem Aluminiumoxid, einer Verbindung als eine Oxid-Quelle des Elementes oder des Oxides aus dem Element und Ionen-Austauschwasser enthält, zur Herstellung eines imprägnierten Produktes und Trocknen und Calcinieren des resultierenden imprägnierten Produktes.

<6> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen gemäß obigem Aspekt <5>, worin die Verbindung als eine Oxid-Quelle des Elementes bevorzugt ein wasserlösliches Ammoniumsalz, Metallalkoxid oder eine Oxo-säure oder ein Salz davon ist, mehr bevorzugt zumindest eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ammoniumsulfat, Ammoniumwolframat, Tetraethylorthosilicat und Diammoniumhydrogenphosphat, und noch mehr bevorzugt Ammoniumsulfat, Ammoniumwolframat, Diammoniumhydrogenphosphat oder Tetraethylorthosilicat.

<7> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen gemäß obigen Aspekten <5> oder <6>, worin die Temperatur, bei der das Aluminiumoxid mit der Verbindung als eine Oxid-Quelle des Elementes oder des Oxides aus dem Element imprägniert wird, bevorzugt nicht niedriger als 0°C, mehr bevorzugt nicht niedriger als 20°C, weiter bevorzugt nicht weniger als 50°C und noch mehr bevorzugt nicht weniger als 60°C ist, und bevorzugt nicht höher als 100°C, mehr bevorzugt nicht höher als 95°C, weiter bevorzugt nicht höher als 90°C und weiter bevorzugt nicht mehr als 80°C ist.

<8> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen gemäß einem der obigen Aspekte <5> bis <7>, worin eine Calcinierungstemperatur des imprägnierten Produktes bevorzugt nicht weniger als 300°C, mehr bevorzugt nicht weniger als 400°C, weiter bevorzugt nicht weniger als 450°C ist und bevorzugt nicht mehr als 900°C, mehr bevorzugt nicht mehr als 850°C, weiter bevorzugt nicht mehr als 800°C, noch weiter bevorzugt nicht mehr als 700°C und weiter noch mehr bevorzugt nicht mehr als 600°C ist.

<9> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen gemäß einem der obigen Aspekte <5> bis <8>, worin eine Calcinierzeit des imprägnierten Produktes bevorzugt nicht weniger als 1 Stunde und mehr bevorzugt nicht weniger als 2 Stunden ist und bevorzugt nicht mehr als 10 Stunden und mehr bevorzugt nicht mehr als 5 Stunden ist.

<10> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen gemäß den obigen Aspekten <5> bis <9>, worin die Calcinierung in einer Inertgasatmosphäre, Oxidationsatmosphäre oder reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird.

<11> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <5> bis <10>, worin die Calcinierung bevorzugt in einer geschlossenen Bedingung oder in einer Gas-Fluß-Bedingung durchgeführt wird und mehr bevorzugt in einem Gasfluß von Luft oder Sauerstoff.

<12> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <11>, worin das Aluminiumoxid  $\gamma$ -Aluminiumoxid ist.

<13> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <12>, worin der Katalysator durch zumindest ein Verfahren hergestellt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Verfahren, bei dem bis zur Trockene verdampft wird, einem Adsorptionsverfahren, Äquilibrierungs-Adsorptionsverfahren, Porenfüllverfahren, Sprühverfahren und Ausfällverfahren.

<14> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <13>, worin eine durchschnittliche Teilchengröße des Katalysators bevorzugt nicht weniger als 1  $\mu\text{m}$ , mehr bevorzugt nicht weniger als 5  $\mu\text{m}$ , noch mehr bevorzugt nicht weniger als 10  $\mu\text{m}$ , noch mehr bevorzugt nicht weniger als 20  $\mu\text{m}$  und weiter bevorzugt nicht weniger als 30  $\mu\text{m}$  ist und bevorzugt nicht mehr als 300  $\mu\text{m}$ , bevorzugt nicht mehr als 250  $\mu\text{m}$ , noch mehr bevorzugt nicht mehr als 200  $\mu\text{m}$ , weiter bevorzugt nicht mehr als 150  $\mu\text{m}$ , noch weiter bevorzugt nicht mehr als 100  $\mu\text{m}$  und weiter noch mehr bevorzugt nicht mehr als 50  $\mu\text{m}$  ist.

<15> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <14>, worin eine spezifische BET-Oberfläche des Katalysators bevorzugt nicht weniger als 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , mehr bevorzugt nicht weniger als 120  $\text{m}^2/\text{g}$  und noch mehr bevorzugt nicht weniger als 140  $\text{m}^2/\text{g}$  ist und ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , mehr bevorzugt nicht mehr als 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , weiter bevorzugt nicht mehr als 300  $\text{m}^2/\text{g}$  und weiter bevorzugt nicht mehr als 200  $\text{m}^2/\text{g}$  ist.

<16> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <15>, worin eine durchschnittlichen Porengröße des Katalysators bevorzugt nicht weniger als 7 nm, und mehr bevorzugt nicht weniger als 9 nm ist, und bevorzugt nicht mehr als 40 nm, weiter bevorzugt nicht mehr als 25 nm, noch mehr bevorzugt nicht mehr als 20 nm und weiter mehr bevorzugt nicht mehr als 15 nm ist.

<17> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <16>, worin ein Porenvolumen des Katalysators bevorzugt nicht weniger als 0,20  $\text{cm}^3/\text{g}$ , mehr bevorzugt nicht weniger als 0,25  $\text{cm}^3/\text{g}$  und weiter bevorzugt nicht weniger als 0,30  $\text{cm}^3/\text{g}$  ist und ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 2,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ , mehr bevorzugt nicht mehr als 1,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , noch mehr bevorzugt nicht mehr als 1,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ , weiter bevorzugt nicht mehr als 1,0  $\text{cm}^3/\text{g}$  und weiter noch mehr bevorzugt nicht mehr als 0,7  $\text{cm}^3/\text{g}$  ist.

<18> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <17>, worin der Alkohol ein primärer Alkohol ist.

<19> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <18>, worin die Zahl der Kohlenstoffatome, die im Alkohol enthalten sind, bevorzugt nicht weniger als 8, mehr bevorzugt nicht weniger als 12 und noch mehr bevorzugt nicht weniger als 14 ist und ebenfalls bevorzugt nicht mehr als 22, mehr bevorzugt nicht mehr als 20 und noch mehr bevorzugt nicht mehr als 18 ist.

<20> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <19>, worin die Zahl der Kohlenstoffatome, die im Alkohol enthalten sind, nicht weniger als 8 und nicht mehr als 22, bevorzugt nicht weniger als 12 und nicht mehr als 20 und mehr bevorzugt nicht weniger als 14 und nicht mehr als 18 ist.

<21> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <20>, worin die Dehydratisierungsreaktion durchgeführt wird, während darin erzeugtes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wird.

<22> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <21>, worin die Dehydratisierungsreaktion durchgeführt wird, während ein Inertgas in das Reaktionssystem eingeführt wird.

<23> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <22>, worin die Dehydratisierungsreaktion unter einem vermindertem Druck von nicht weniger als 0,03 MPa und nicht mehr als 0,09 MPa oder unter normalem Druck durchgeführt wird.

<24> Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der obigen Aspekte <1> bis <23>, worin Dehydratisierungsreaktion bevorzugt bei einer Temperatur von nicht mehr als einem Siedepunkt des Alkohols als Ausgangsmaterial durchgeführt wird, mehr spezifisch bei einer Temperatur von bevorzugt nicht weniger als 150°C, mehr bevorzugt nicht weniger als 200°C, noch mehr bevorzugt nicht weniger als 220°C, noch mehr bevorzugt nicht weniger als 230°C und weiter bevorzugt nicht weniger als 270°C durchgeführt wird, und ebenfalls bevorzugt bei nicht mehr als 350°C, mehr bevorzugt nicht mehr als 310°C, noch mehr bevorzugt nicht mehr als 295°C und weiter bevorzugt nicht mehr als 290°C.

### Beispiele

#### Katalysator-Herstellungsbeispiel 1

**[0067]** Ein 500 ml eiförmiger Kolben wurde mit 10,0 g Aluminiumoxid „GP-20“ (erhältlich von Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.: spezifische BET-Oberfläche: 189 m<sup>2</sup>/g, durchschnittliche Teilchengröße: 33 µm, durchschnittliche Porengröße: 12,1 nm, Porenvolumen: 0,44 cm<sup>3</sup>/g), 0,69 g Ammoniumsulfat (erhältlich von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: 5 Massen%, ausgedrückt als SO<sub>4</sub> auf der Basis von Aluminiumoxid) und 100 g Ionen-ausgetauschtem Wasser beladen, und Wasser wird unter Verwendung eines Rotationsverdampfers (70°C; 30 mmHg) bis zur Trockene verdampft. Das resultierende Pulver wurde 12 Stunden bei 120°C getrocknet und an Luft bei 500°C 3 Stunden calciniert, unter Erhalt eines sauren festen Katalysators. Der resultierende feste saure Katalysator hatte eine spezifische BET-Oberfläche von 162 m<sup>2</sup>/g, eine durchschnittliche Teilchengröße von 36 µm, eine durchschnittliche Porengröße von 11,8 nm und ein Porenvolumen von 0,41 cm<sup>3</sup>/g.

#### Katalysator-Herstellungsbeispiel 2

**[0068]** Der gleiche Vorgang wie bei Katalysator-Herstellungsbeispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme der Verwendung von 0,56 g Ammoniumwolframat (erhältlich von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: 5 Massen%, ausgedrückt als WO<sub>3</sub> auf der Basis von Aluminiumoxid) anstelle von Ammoniumsulfat, unter Herstellung eines festen sauren Katalysators. Der resultierende feste saure Katalysator hatte eine spezifische BET-Oberfläche von 159 m<sup>2</sup>/g, eine durchschnittliche Teilchengröße von 34 µm, eine durchschnittliche Porengröße von 11,7 nm und ein Porenvolumen von 0,40 cm<sup>3</sup>/g.

#### Katalysator-Herstellungsbeispiel 3

**[0069]** Der gleiche Vorgang wie bei Katalysator-Herstellungsbeispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme der Verwendung von 0,65 g Diammoniumhydrogenphosphat (erhältlich von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: 5 Massen%, ausgedrückt als PO<sub>4</sub> auf der Basis von Aluminiumoxid) anstelle von Ammoniumsulfat, unter Herstellung eines festen sauren Katalysators. Der resultierende feste saure Katalysator hatte eine spezifische BET-Oberfläche von 154 m<sup>2</sup>/g, eine durchschnittliche Teilchengröße von 33 µm, eine durchschnittliche Porengröße von 11,9 nm und ein Porenvolumen von 0,41 cm<sup>3</sup>/g.

#### Katalysator-Herstellungsbeispiel 4

**[0070]** Der gleiche Vorgang wie bei Katalysator-Herstellungsbeispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme der Verwendung von 1,73 g Tetraethylorthosilicat (erhältlich von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: 5 Massen%, ausgedrückt als SiO<sub>2</sub> auf der Basis von Aluminiumoxid) und 0,2 g 0,1 N wässrige Salpetersäure-Lösung anstelle von Ammoniumsulfat, unter Herstellung eines festen sauren Katalysators. Der resultierende feste saure Katalysator hatte eine spezifische BET-Oberfläche von 158 m<sup>2</sup>/g, eine durchschnittliche Teilchengröße von 38 µm, eine durchschnittliche Porengröße von 11,8 nm und ein Porenvolumen von 0,42 cm<sup>3</sup>/g.

## Katalysator-Herstellungsbeispiel 5

**[0071]** Der gleiche Vorgang wie bei Katalysator-Herstellungsbeispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme der Verwendung von 0,14 g Ammoniumsulfat (erhältlich von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: 1 Massen%, ausgedrückt als  $\text{SO}_4$  auf der Basis von Aluminiumoxid) unter Herstellung eines festen sauren Katalysators. Der resultierende feste saure Katalysator hatte eine spezifische BET-Oberfläche von  $164 \text{ m}^2/\text{g}$ , eine durchschnittliche Teilchengröße von  $35 \text{ }\mu\text{m}$ , eine durchschnittliche Porengröße von  $11,9 \text{ nm}$  und ein Porenvolumen von  $0,42 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

## Katalysator-Herstellungsbeispiel 6

**[0072]** Der gleiche Vorgang wie bei Katalysator-Herstellungsbeispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme der Verwendung von 0,12 g Ammoniumwolframat (erhältlich von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: 1 Massen%, ausgedrückt als  $\text{WO}_3$  auf der Basis von Aluminiumoxid) anstelle von Ammoniumsulfat, unter Herstellung eines festen sauren Katalysators. Der resultierende feste saure Katalysator hatte eine spezifische BET-Oberfläche von  $152 \text{ m}^2/\text{g}$ , eine durchschnittliche Teilchengröße von  $36 \text{ }\mu\text{m}$ , eine durchschnittliche Porengröße von  $12,0 \text{ nm}$  und ein Porenvolumen von  $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

## Katalysator-Herstellungsbeispiel 7

**[0073]** Der gleiche Vorgang wie bei Katalysator-Herstellungsbeispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme der Verwendung von 0,35 g Tetraethylorthosilicat (erhältlich von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: 1 Massen%, ausgedrückt als  $\text{SiO}_2$  auf der Basis von Aluminiumoxid) und 0,1 g 1 N wäßrige Salpetersäure-Lösung anstelle von Ammoniumsulfat, unter Herstellung eines festen sauren Katalysators. Der resultierende feste saure Katalysator hatte eine spezifische BET-Oberfläche von  $110 \text{ m}^2/\text{g}$ , eine durchschnittliche Teilchengröße von  $35 \text{ }\mu\text{m}$ , eine durchschnittliche Porengröße von  $11,9 \text{ nm}$  und ein Porenvolumen von  $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

## Vergleichs-Katalysator-Herstellungsbeispiel 1

**[0074]** Der gleiche Vorgang wie beim Katalysator-Herstellungsbeispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme der Verwendung von 1,25 g Cernitrat (erhältlich von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: 5 Massen%, ausgedrückt als  $\text{CeO}_2$  auf der Basis von Aluminiumoxid) anstelle von Ammoniumsulfat, unter Herstellung eines festen sauren Katalysators. Der resultierende feste saure Katalysator hatte eine spezifische BET-Oberfläche von  $154 \text{ m}^2/\text{g}$ , eine durchschnittliche Teilchengröße von  $35 \text{ }\mu\text{m}$ , eine durchschnittliche Porengröße von  $11,9 \text{ nm}$  und ein Porenvolumen von  $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

## Vergleichs-Katalysator-Herstellungsbeispiel 2

**[0075]** Der gleiche Vorgang wie beim Katalysator-Herstellungsbeispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme der Verwendung von 1,33 g Lanthannitrat (erhältlich von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: 2,5 Massen%, ausgedrückt als  $\text{La}_2\text{O}_3$  auf der Basis von Aluminiumoxid) anstelle von Ammoniumsulfat, unter Herstellung eines festen sauren Katalysators. Der resultierende feste saure Katalysator hatte eine spezifische BET-Oberfläche von  $159 \text{ m}^2/\text{g}$ , eine durchschnittliche Teilchengröße von  $34 \text{ }\mu\text{m}$ , eine durchschnittliche Porengröße von  $11,9 \text{ nm}$  und ein Porenvolumen von  $0,42 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

## Beispiel 1

## [Olefinierungsreaktion]

**[0076]** 100 ml-Vierhals-Kolben, ausgerüstet mit einem Rührer, wurde mit 50,0 g (0,19 mol) 1-Octadecanol „KALCOL 8098“ (erhältlich von Kao Corp.) und 1,5 g (3 Massen% auf der Basis des Alkohols) des festen sauren Katalysators, hergestellt in Katalysator-Herstellungsbeispiel 1, beladen und der Inhalt des Kolbens wurde eine Stunde bei  $280^\circ\text{C}$  unter Rühren reagiert, während Stickstoff durch das Reaktionssystem floß (Stickstoff-Fließrate:  $50 \text{ ml}/\text{min}$ ).

**[0077]** Nach Vollendung der Reaktion wurde die resultierende Reaktionslösung mit Hexan verdünnt und die resultierende verdünnte Lösung unter Verwendung eines gaschromatographischen Analysegerätes „HP6890“ (erhältlich von HEWLETT PACKARD Co.), ausgerüstet mit einer Säule „Ultra ALLOY-1“ (erhältlich von Frontier Laboratories Ltd.; Kapillarsäule:  $30,0 \text{ m} \times 250 \text{ }\mu\text{m}$ ) und einem Flamm-Ionisierungsdetektor (FID) unter den Bedingungen einer Injektionstemperatur von  $300^\circ\text{C}$ , einer Detektortemperatur von  $350^\circ\text{C}$ , einer

Fließrate von He von 4,6 ml/min analysiert, zur Durchführung der quantitativen Bestimmung des resultierenden Reaktionsproduktes. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

**[0078]** Die Ausbeute der Olefine wurde entsprechend folgender Formel berechnet:

$$\text{Ausbeute (\%)} \text{ der Olefine} = \left[ \frac{\text{Menge der Olefine (mol)}}{\text{Menge des Alkohols als zugegebenem Ausgangsmaterial (mol)}} \right] \times 100$$

Beispiele 2 bis 9 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4

[Olefinierungsreaktion]

**[0079]** Die Reaktion wurde auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß der Katalysator und die Reaktionsbedingungen darin wie in Tabelle 1 geändert wurden, und die nach Vollendung der Reaktion erhaltene Reaktionslösung wurde der Messung unterworfen. Die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind kollektiv in Tabelle 1 gezeigt. Bei Vergleichsbeispiel 1 wurden nur das Aluminiumoxid, das bei Katalysator-Herstellungsbeispiel 1 verwendet wurde, als Katalysator eingesetzt.

Tabelle 1

	Beispiele						
	1	2	3	4	5	6	7
Katalysator	*a	*b	*c	*d	*e	*f	*g
Getragenes Element	S	W	P	Si	S	W	Si
Elektronegativität	2,5	1,7	2,1	1,8	2,5	1,7	1,8
Getragene Menge*1 (Massen%)	5	5	5	5	1	1	1
Alkohol als Ausgangsmaterial	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1
Menge des Katalysators *2 (Massen%)	3	3	3	3	3	3	3
Reaktionstemperatur (°C)	280	280	280	280	280	280	280
Reaktionszeit (h)	1	5	5	3	5	5	4
Ausbeute der Olefine (%)	89	80	76	94	94	98	96
Produktionsrate von Dimer (%)	6,8	4,3	5,0	6,1	4,3	1,5	3,5
Selektivität zu monomeren Olefinen (%)	93	95	94	94	96	98	96

Bemerkung: \*a: Katalysator-Herstellungsbispiel 1; \*b: Katalysator-Herstellungsbispiel 2; \*c: Katalysator-Herstellungsbispiel 3; \*d: Katalysator-Herstellungsbispiel 4; \*e: Katalysator-Herstellungsbispiel 5; \*f: Katalysator-Herstellungsbispiel 6; \*g: Katalysator-Herstellungsbispiel 7; \*h: Aluminiumoxid; \*i: Vergleichs-Katalysator-Herstellungsbispiel 1; \*j: Vergleichs-Katalysator-Herstellungsbispiel 2; \*k: Silica-Alumina\*3; \*1: Octadecanol; \*m: Tetradecanol

\*1: Wert als Oxid auf der Basis von Aluminiumoxid

\*2: Menge auf der Basis von Alkohol als Ausgangsmaterial

\*3: Erhältlich von JGC Catalysts and Chemicals Ltd.; Si/Al = 81/19 (molares Verhältnis)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Beispiele			Vergleichsbeispiele			
	8	9		1	2	3	4
Katalysator	*f	*g		*h	*i	*j	*k
Getragenes Element	W	Si		-	Ce	La	-
Elektronegativität	1,7	1,8		-	1,1	1,1	-
Getragene Menge <sup>*1</sup> (Massen%)	1	1		-	5	5	-
Alkohol als Ausgangsmaterial	*m	*m		*1	*1	*1	*1
Menge des Katalysators <sup>*2</sup> (Massen%)	10	10		3	3	3	3
Reaktionstemperatur (°C)	240	240		280	280	280	280
Reaktionszeit (h)	8	6		5	5	5	2
Ausbeute der Olefine (%)	97	94		57	10	6	84
Produktionsrate von Dimer (%)	2,1	3,9		3,4	1,0	0,0	16,0
Selektivität zu monomeren Olefinen (%)	98	96		94	91	100	84

Bemerkung: \*a: Katalysator-Herstellungsbispiel 1; \*b: Katalysator-Herstellungsbispiel 2; \*c: Katalysator-Herstellungsbispiel 3; \*d: Katalysator-Herstellungsbispiel 4; \*e: Katalysator-Herstellungsbispiel 5; \*f: Katalysator-Herstellungsbispiel 6; \*g: Katalysator-Herstellungsbispiel 7; \*h: Aluminiumoxid; \*i: Vergleichskatalysator-Herstellungsbispiel 1; \*j: Vergleichskatalysator-Herstellungsbispiel 2; \*k: Silica-Alumina<sup>\*3</sup>; \*1: Octadecanol; \*m: Tetradecanol

\*1: Wert als Oxid auf der Basis von Aluminiumoxid  
\*2: Menge auf der Basis von Alkohol als Ausgangsmaterial  
\*3: Erhältlich von JGC Catalysts and Chemicals Ltd.; Si/Al = 81/19 (molares Verhältnis)

**[0080]** Aufgrund der Ergebnisse von Tabelle 1 wurde bestätigt, daß bei Verwendung des Katalysators, mit dem das Element mit einer höheren Elektronegativität als bei Aluminium getragen wurde, die Olefine mit einer sehr hohen Ausbeute erzeugt wurden.

**[0081]** Wie oben beschrieben ist es gemäß dem erfindungsgemäßen Produktionsverfahren möglich, langkettige Olefine mit hoher Ausbeute für eine kurze Zeitperiode zu erzeugen, indem ein langkettiger aliphatischer primärer Alkohol einer Dehydratisierungsreaktion unterworfen wird.

#### Beispiel 10 [Sulfonierungsreaktion]

##### Schritt für den Erhalt eines sulfonierten Produktes

**[0082]** Ein 3000 ml-Vierhalskolben wurde mit einem mechanischen Rührer und einem Thermometer und weiterhin mit zwei Tropftrichtern ausgerüstet. Das Innere des Vierhalskolbens wurde unter vermindertem Druck gehalten und dann mit Stickstoff geflutet, um einen Innendruck des Kolbens auf atmosphärischen Druck zu bringen. Dann wurden 211 g 1,4-Dioxan (erhältlich von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) und 975 g Chloroform (erhältlich von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) in den Kolben gegeben. Die erhaltene Reaktionslösung im Vierhalskolben wurde auf eine Temperatur von 5°C oder weniger in einem Eisbad gekühlt. Nach dem Kühlen wurden 56,8 g Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxid) „NISSO SULFAN“ (erhältlich von Nisso Metallochemical Co., Ltd.) tropfenweise zum Kolben durch einen Tropftrichter über eine Stunde gegeben. Nach Vollendung der tropfenweise Addition wurde der Inhalt des Kolbens 0,5 h gerührt. Danach wurden 152 g der in Beispiel 5 erzeugten Olefine tropfenweise zum Kolben durch einen Tropftrichter über eine Stunde zugegeben.

##### Schritte der Neutralisierung und Hydrolysebehandlung

**[0083]** Ein 3000 ml-SUS-Becherglas wurde mit 119 g einer wäßrigen 48 Massen%igen Natriumhydroxid-Lösung und 302 g Ionen-ausgetauschtem Wasser beladen und der Inhalt des Becherglases wurde in einem Eisbad gekühlt. Nach ausreichendem Kühlen wurde unter kontinuierlichem Kühlen des Inhaltes des Becherglases in einem Eisbad die im oben Reaktionsschritt erhaltene Reaktionslösung graduell zum Becherglas gegeben, während der Inhalt des Becherglases unter Verwendung eines Homomischers gerührt wurde. Nach Zugabe der gesamten Menge der in dem obigen Reaktionsschritt erhaltenen Reaktionslösung zu dem Becherglas wurde der Inhalt des Becherglases 3 Stunden bei 5000 Upm gerührt.

**[0084]** Die beim Neutralisierungsschritt erhaltene Reaktionslösung wurde in einen eiförmigen Kolben gefüllt und unter Erwärmen des Inhaltes des Kolbens in einem Heißwasserbad bei 55°C wurden Chloroform, 1,4-Dioxan und Wasser unter Verwendung eines Rotationsverdampfers von diesem abdestilliert. Das resultierende konzentrierte Produkt wurde mit 670 g Ionen-ausgetauschtem Wasser vermischt, zur Herstellung einer wäßrigen Lösung, umfassend Natriumolefinsulfonat bei einer Konzentration von 40 Massen%. Dann wurden 400 g der somit hergestellten wäßrigen Lösung in 1 l-Autoklaven gegeben und 3 Stunden bei 160°C reagiert, unter Erhalt von 385 g einer wäßrigen Natriumolefinsulfonat-Lösung.

**[0085]** Der Gehalt der effektiven Bestandteile in der somit erhaltenen wäßrigen Natriumolefinsulfonat-Lösung war 16 Massen%. Der Gehalt der effektiven Bestandteile in der wäßrigen Lösung wurde durch ein potentiometrisches Titrationsverfahren unter Verwendung einer Benzethoniumchlorid-Lösung (JIS K3362 „Testing Method for Synthetic Detergents“) bestimmt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen, umfassend den Schritt der Durchführung einer Dehydratisierungsreaktion mit einem Alkohol mit nicht weniger als 8 und nicht mehr als 22 Kohlenstoffatomen in der Gegenwart eines festen sauren Katalysators, worin der feste saure Katalysator Aluminiumoxid und ein Oxid aus einem Element mit einer höheren Elektronegativität enthält als die von Aluminium, das auf dem Aluminiumoxid getragen ist, worin die Dehydratisierungsreaktion eine Flüssigphasenreaktion ist und die durchschnittliche Porengröße des Katalysators nicht weniger als 5 nm und nicht mehr als 50 nm ist.

2. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach Anspruch 1, worin das Element zumindest ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefel, Wolfram, Phosphor und Silicium.

3. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach Anspruch 1 oder 2, worin eine Menge des Oxides des Elementes, das auf dem Aluminiumoxid getragen ist, nicht weniger als 0,01 Massen% und nicht mehr als 10 Massen% ist auf der Basis der Menge von Aluminiumoxid.

4. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Aluminiumoxid  $\gamma$ -Aluminiumoxid ist.

5. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Alkohol ein primärer Alkohol ist.

6. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Dehydratisierungsreaktion bei einer Temperatur von nicht weniger als 150°C und nicht mehr als 350°C durchgeführt wird.

7. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin ein Verfahren zur Erzeugung des Katalysators durch Tragen des Oxides aus dem Element auf dem Aluminiumoxid den Schritt des Mischens einer wäßrigen Suspension oder eines wasserhaltigen Feststoffes aus dem Aluminiumoxid, einer Verbindung als Oxid-Quelle des Elementes oder des Oxides aus dem Element und Ionen-ausgetauschtem Wasser zur Herstellung eines imprägnierten Produktes und das Trocknen und Calcinieren des resultierenden imprägnierten Produktes enthält.

8. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach Anspruch 7, worin die Verbindung als eine Oxid-Quelle aus dem Element ein wasserlösliches Ammoniumsalz, ein Metallalkoxid oder eine Oxosäure oder ein Salz davon ist.

9. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die Dehydratisierungsreaktion durchgeführt wird, während darin erzeugtes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wird.

10. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin die Dehydratisierungsreaktion durchgeführt wird, während ein Inertgas in das Reaktionssystem eingeführt wird.

11. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin die spezifische BET-Oberfläche des Katalysators nicht weniger als 100 m<sup>2</sup>/g und nicht mehr als 500 m<sup>2</sup>/g ist.

12. Verfahren zur Erzeugung von Olefinen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, worin das Porenvolumen des Katalysators nicht weniger als 0,20 cm<sup>3</sup>/g und nicht mehr als 2,0 cm<sup>3</sup>/g ist.

13. Verfahren zur Erzeugung eines Olefinsulfonates, umfassend die folgenden Schritte:  
Sulfonieren der Olefine, erzeugt durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, unter Erhalt eines sulfonierten Produktes, und  
Neutralisieren des sulfonierten Produktes und anschließendes Durchführen einer Hydrolysebehandlung mit dem resultierenden neutralisierten Produkt.

Es folgen keine Zeichnungen