(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(11) **DE 39 15 493 A1**

(51) Int. Cl. 5:
C 07 C 1/24
C 07 C 11/02

(21) Aktenzeichen: P 39 15 493.9
(22) Anmeldetag: 12. 5. 89
(43) Offenlegungstag: 22. 11. 90

DE 39 15 493 A1

(71) Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:
Voeste, Theodor, Dipl.-Chem., 6000 Frankfurt, DE;
Buchold, Henning, Dipl.-Chem. Dr., 6450 Hanau, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung von Alpha-Olefinen durch Dehydratisierung von Fettalkoholen

Alpha-Olefine werden durch Dehydratisierung von Fettalkoholen in der Dampfphase an einem Al_2O_3-Katalysator, der frei von basischen Zusätzen ist, hergestellt. Dem Fettalkohol setzt man vor der Dehydratisierung 20 bis 300 ppm Ammoniak zu und führt die Dehydratisierung bei einem unter dem Atmosphärendruck liegenden Druck bei Temperaturen im Bereich von 280-330° C aus. Der Katalysator besteht zu mindestens 99,8% aus Gamma-Aluminiumoxid.

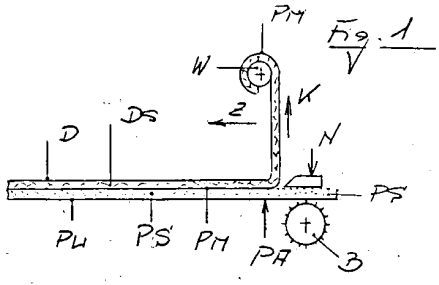

Fig. 1

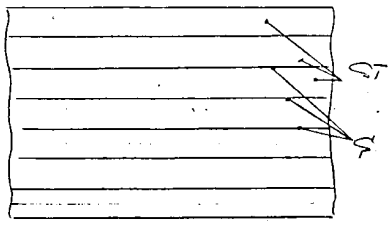

Fig. 2

Symrise AG, EX1026
Symrise AG v. Inolex Inc.
IPR2023-01035

DE 39 15 493 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alpha-Olefinen durch Dehydratisierung von Fettalkoholen in der Dampfphase an einem Al_2O_3-Katalysator ohne basische Zusätze.

Die Dehydratisierung von Fettalkoholen zu Alpha-Olefinen verläuft nach der Reaktionsgleichung

$$CH_3-(CH_2)n-CH_2-CH_2-OH \rightarrow CH_3-(CH_2)n-CH=CH_2+H_2O.$$

Alpha-Olefine sind hierbei durch die engständige Doppelbindung gekennzeichnet. Befindet sich die Doppelbindung nicht am Rand des Moleküls sondern weiter innerhalb, so liegt kein Alpha-Olefin vor und es wird für Stoffe dieser Art im folgenden die Bezeichnung "interne Olefine" verwendet.

Die Dehydratisierung von Fettalkoholen in der Dampfphase am Al_2O_3-Katalysator zur Herstellung von Olefinen und auch Alpha-Olefinen wird ausführlich in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", 4. Auflage (1972), Band V/1b, Seiten 45—56, beschrieben. Eine Darstellung findet sich auch in Indian Journal of Technology, Band 10 (Dez. 1972), Seiten 463—464, wobei Alkohole und insbesondere Hexanol, Heptanol oder Oktanol dehydratisiert wurden. Dabei wird unter Verwendung eines Al_2O_3-Katalysators bei Temperaturen von etwa 350 bis 400° C gearbeitet. Zur Erhöhung der Ausbeute an Alpha-Olefinen wird der Katalysator mit Alkali oder Erdalkali dotiert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren mit hohem Umsatz, guter Selektivität und geringer Rückstandsbildung durchzuführen. Erfindungsgemäß geschieht dies dadurch, daß dem Fettalkohol vor der Dehydratisierung 20 bis 300 ppm Ammoniak zugesetzt werden und die Dehydratisierung bei einem unter dem Atmosphärendruck liegenden Druck bei Temperaturen im Bereich von 280 bis 300° C an einem Katalysator durchgeführt wird, der zu mindestens 99,8% aus Gamma-Aluminiumoxid besteht.

Mit dem an sich bekannten Katalysator kann bei relativ niedriger Temperatur gearbeitet werden, wobei man einen Umsatz von mindestens 98% erreicht. Ohne die Zugabe von Ammoniak würde die Alpha-Selektivität etwa 90% betragen. Die Alpha-Selektivität errechnet sich aus dem Gehalt an Alpha-Olefinen bezogen auf den gesamten Olefingehalt im Produkt. Der relativ geringe NH_3-Zusatz verbessert die Alpha-Selektivität erheblich, so daß die Bildung unerwünschter Nebenprodukte und auch interner Olefine zurückgeht. Die Zugabe von mehr als 300 ppm Ammoniak ist möglich, trägt aber nicht mehr zur Verbesserung des Produkts bei. Zumeist ist es ausreichend, den Zusatz von Ammoniak auf höchstens 200 ppm zu begrenzen. Die Wirkung des Ammoniaks bei dem zu verwendenden, praktisch reinen Gamma-Al_2O_3-Katalysator ist überraschend. Beim Arbeiten mit anderen Katalysatoren auf Aluminiumoxid-Basis, die z. B. durch Glühen oder Alkali-Erdalkali-Zusatz vorbehandelt waren, hat der Zusatz von Ammoniak zum Fettalkohol keine positive Wirkung gezeigt.

Vorzugsweise verwendet man einen Katalysator mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 150 bis 300 m^2/g und einem spezifischen Porenvolumen, gemessen mit der Methode der Quecksilber-Porosimetrie, von 0,5 bis 0,8 l/kg. Es empfiehlt sich, einen Katalysator zu verwenden, der nicht nur frei von basischen Zusätzen ist, sondern auch sonst keine Dotierung enthält. Die Reinheit des Gamma-Al_2O_3-Katalysators kann deshalb auch bei etwa 99,9% oder noch etwas darüber liegen. Katalysatoren dieser Art werden als stark sauer bezeichnet, mit ihnen wird eine fast vollständige Dehydratisierung der eingesetzten Fettalkohole erreicht.

Für das erfindungsgemäße Verfahren empfiehlt sich das Arbeiten bei einem unter dem Atmosphärendruck liegenden Druck und vorzugsweise bei einem Druck von höchstens 0,5 bar. Für die Dehydratisierung von Fettalkoholen mit 12 bis 20 C-Atomen pro Molekül arbeitet man vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 50 bis 200 mbar. Sollen C_4- bis C_{12}-Fettalkohole dehydratisiert werden, empfehlen sich Drücke im Bereich von 100 bis 500 mbar.

Man führt die erfindungsgemäße Dehydratisierung bevorzugt durch Überleiten der verdampften, mit Ammoniak versetzten Fettalkohole über eine Schüttung aus körnigem Katalysatormaterial durch, wobei sich Raumgeschwindigkeiten pro Stunde von 0,5 bis 2 Liter Fettalkoholen pro Liter Katalysator empfehlen. Zweckmäßig hält man bei der Dehydratisierung weitgehend isotherme Bedingungen ein, wobei man z. B. einen an sich bekannten, mit einem Salzbad beheizten Röhrenreaktor verwendet. Es ist auch möglich, einen Reaktor mit mehreren Katalysatorschichten einzusetzen, wobei die für die Dehydratisierung notwendige Energiezufuhr durch Erhitzung zwischen den Schichten erfolgen kann. Gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die Dehydratisierung bei Temperaturen von höchstens 320° C durchgeführt wird.

Das durch die Dehydratisierung der Fettalkohole entstehende olefinreiche Rohprodukt wird destilliert, um die Olefine vom Rückstand zu trennen. Als Umsatz wird das Verhältnis von umgesetzter Menge an Fettalkohol zu der der Dehydratisierung unterworfenen Menge an Fettalkohol bezeichnet, dieser Umsatz liegt bei mindestens 98%. Durch gaschromatographische Analyse stellt man fest, wie hoch der Anteil der Alpha-Olefine im Olefingemisch des Produkts ist.

Beispiele

Bei den nachfolgend beschriebenen vier Beispielen arbeitet man jeweils mit einer Laborapparatur, die ein Reaktionsrohr von 1,5 m Länge mit einem inneren Durchmesser von 25 mm aufweist, das von außen durch ein Salzbad beheizt wird. Das Rohr enthält eine Inertschicht aus Glaskugeln zum Einstellen der Temperatur des Fettalkoholdampfes und eine Katalysator-Schüttung von 300 ml, bestehend aus Strangpreßlingen von 1,5 mm Durchmesser. Als Fettalkohol wird reiner Stearylalkohol (C_{18}) eingesetzt, den man in einem dem Reaktionsrohr vorgeschalteten Verdampfer verdampft. Den Dampf leitet man im Reaktionsrohr zunächst über die Inertschicht, wodurch der Dampf auf Reaktionstemperatur aufgeheizt wird, und dann über den Katalysator. Das Produkt wird nach Austritt aus dem Reaktionsrohr abgekühlt, kondensiert und vom Reaktionswasser durch Dekantieren

befreit, die destillative Abtrennung der Olefine schließt sich an. Bei jedem Versuch beträgt der Fettalkoholdurchsatz pro Stunde 300 ml. Eine Vakuumpumpe saugt Dämpfe aus dem kondensierten Produkt ab, die Druckmessung erfolgt am Ausgang des Reaktionsrohres. Die Temperatur wurde für alle Beispiele so gewählt, daß der Umsatz mindestens 98% beträgt.

Beispiel 1

Der Katalysator ist ein stark saurer Gamma-Aluminiumoxid-Katalysator mit einer spezifischen Oberfläche (BET) von 200 m^2/g, einem Porenvolumen von 0,57 l/kg und einer Reinheit von 99,5%. Die Dehydratisierung erfolgt bei einer Temperatur von 340° C und einem Druck von 100 mbar. Es wird ein Umsatz von 99% erreicht, das Produkt weist eine Alpha-Selektivität von 60% auf. Nach Abdestillieren der Olefine aus dem Produkt verbleibt ein Rückstand von 2 Gew.-%, bezogen auf das ursprüngliche Produkt, der vor allem aus Dimeren und langkettigen Äthern besteht. Durch Zudosieren von 200 ppm NH_3 zum Einsatzmaterial wurde keine Verbesserung der Selektivität erreicht.

Beispiel 2

Der Katalysator besteht aus Gamma-Aluminiumoxid mit 0,4 Gew.-% CS_2O und ist damit etwas weniger sauer als der Katalysator des Beispiels 1. Im übrigen stimmt der Katalysator mit dem des Beispiels 1 überein. Um einen ausreichenden Umsatz zu erreichen, muß die Temperatur auf 360° C angehoben werden, der Druck beträgt wiederum 100 mbar. Es wird ein Umsatz von 98% errreicht, die Alpha-Selektivität im Produkt liegt bei 93% und der Rückstand nach destillativer Entfernung der Olefine aus dem Produkt beträgt 8 Gew.-%. Durch Zusatz von 200 ppm Ammoniak zum Fettalkohol wurde die Alpha-Selektivität nicht verbessert.

Die Beispiele 1 und 2 zeigen, daß übliche Verfahrensbedingungen zu wenig befriedigenden Ergebnissen führen.

Beispiel 3

Man verwendet einen Gamma-Aluminiumoxid-Katalysator mit einer Reinheit von 99,9%, einer spezifischen Oberfläche (BET) von 210 m^2/g und einem Porenvolumen von 0,7 l/kg. Durch die Reinheit ist der Katalysator stark sauer. Dem zu dehydratisierenden Fettalkohol wird kein Ammoniak zugesetzt. Bei einer Temperatur von 300° C und einem Druck von 50 mbar wird ein Umsatz von 99,7% und eine Alpha-Selektivität von 91% erreicht. Der Rückstand nach Abdestillieren der Olefine aus dem Produkt beträgt nur 1%.

Beispiel 4 (erfindungsgemäße Arbeitsweise)

Man arbeitet mit dem gleichen Katalysator wie in Beispiel 3 und gibt dem verdampften Fettalkohol 200 ppm NH_3 zu. Dadurch wird im Produkt eine Alpha-Selektivität von 95% erreicht, die übrigen Bedingungen und Ergebnisse sind die gleichen wie in Beispiel 3 beschrieben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alpha-Olefinen durch Dehydratisierung von Fettalkoholen in der Dampfphase an einem Al_2O_3-Katalysator ohne basische Zusätze, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Fettalkohol vor der Dehydratisierung 20 bis 300 ppm Ammoniak zugesetzt werden und die Dehydratisierung bei einem unter dem Atmosphärendruck liegenden Druck bei Temperaturen im Bereich von 280 bis 330° C an einem Katalysator durchgeführt wird, der zu mindestens 99,8% aus Gamma-Aluminiumoxid besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Dehydratisierung von Fettalkoholen mit 12 bis 20 C-Atomen pro Molekül bei einem Druck im Bereich von 50 bis 200 mbar gearbeitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Dehydratisierung von Fettalkoholen mit 4 bis 12 C-Atomen pro Molekül bei einem Druck im Bereich von 100 bis 500 mbar gearbeitet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettalkohole mit Raumgeschwindigkeiten pro Stunde von 0,5 bis 2 Liter pro Liter Katalysator dehydratisiert werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Dehydratisierung bei Temperaturen von höchstens 320° C erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Dehydratisierung unter weitgehend isothermen Bedingungen durchgeführt wird.

— Leerseite —

DE 39 15 493 A1

Process for preparing alpha-olefins by dehydration of fatty alcohols

Alpha-olefins are prepared by dehydration of fatty alcohols in the vapor phase over an Al_2O_3 catalyst which is free from basic additions. Prior to the dehydration, the fatty alcohol is admixed with 20 to 300 ppm of ammonia and the dehydration is performed at a pressure lying below the atmospheric pressure and at temperatures in the range of 280 to 330°C. The catalyst consists at least 99.8% of gamma-aluminum oxide.

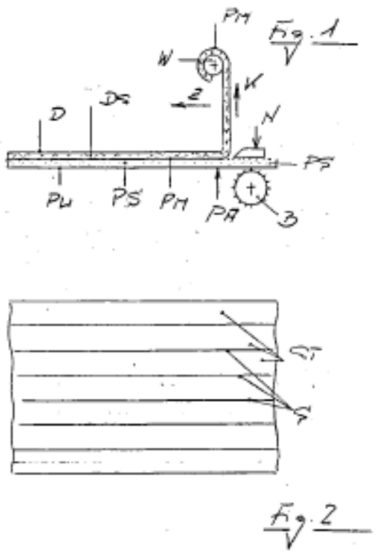

Fig. 1

Fig. 2

Description

The invention relates to a process for preparing alpha-olefins by dehydration of fatty alcohols in the vapor phase over an Al_2O_3 catalyst without basic additions.

The dehydration of fatty alcohols to alpha-olefins proceeds according to the reaction equation

$$CH_3-(CH_2)n-CH_2-CH_2-OH \rightarrow CH_3-(CH_2)n-CH=CH_2+H_2O.$$

Alpha-olefins are characterized here by the terminal double bond. If the double bond is located not at the

edge of the molecule but rather further within, then no alpha-olefin is present and for compounds of this kind the designation “internal olefins” is used below.

The dehydration of fatty alcohols in the vapor phase over an Al_2O_3 catalyst for the preparation of olefins and also alpha-olefins is described comprehensively in Houben-Weyl “Methoden der organischen Chemie”, 4th edition (1972), volume V/1b, pages 45-56. There is also an exposition in Indian Journal of technology, volume 10 (Dec. 1972), pages 463-464, where alcohols and more particularly hexanol, heptanol or octanol were dehydrated. Operation in this case takes place using an Al_2O_3 catalyst at temperatures of about 350 to 400°C. To increase the yield of alpha-olefins, the catalyst is doped with alkali metal or alkaline earth metal.

The object on which the invention is based is that of implementing the aforementioned process with high conversion and good selectivity and with little formation of residue. In accordance with the invention this is accomplished by the addition to the fatty alcohol prior to the dehydration of 20 to 300 ppm of ammonia and by the implementation of the dehydration at a pressure below the atmospheric pressure and at temperatures in the range of 280 to 300°C over a catalyst which consists at least 99.8% of gamma-aluminum oxide.

With the catalyst, which is known per se, it is possible to operate at a relatively low temperature, achieving a conversion of at least 98%. Without the addition of ammonia, the alpha-selectivity would amount to about 90%. The alpha-selectivity is computed from the amount of alpha-olefins in the product, relative to the total olefin content. The relatively low addition of NH_3 improves the alpha-selectivity considerably, reducing the formation of unwanted by-products and also of internal olefins. The addition of more than 300 ppm of

ammonia is possible, but makes no further contribution to improving the product. Usually it is sufficient to limit the addition of ammonia to a maximum of 200 ppm. The effect of the ammonia in the context of the virtually pure gamma-Al_2O_3 catalyst to be used is surprising. When operating with other catalysts based on aluminum oxide, pretreated for example by annealing or addition of alkali metal/alkaline earth metal, the addition of ammonia to the fatty alcohol has not shown any positive effect.

Preference is given to using a catalyst having a BET specific surface area of 150 to 300 m^2/g and a specific pore volume, measured by the method of mercury porosimetry, of 0.5 to 0.8 l/kg. It is advisable to use a catalyst which not only is free from basic additions but also contains no doping otherwise. The purity of the gamma-Al_2O_3 catalyst may therefore even be about 99.9% or even somewhat higher. Catalysts of this kind are designated strongly acidic, and achieve virtually complete dehydration of the fatty alcohols employed.

For the process of the invention it is advisable to operate at a pressure below the atmospheric pressure, and preferably at a pressure of at most 0.5 bar. For the dehydration of fatty alcohols having 12 to 20 C atoms per molecule, preference is given to operating at a pressure in the range from 50 to 200 bar. Where C_4 to C_{12} fatty alcohols are to be dehydrated, pressures in the range from 100 to 500 mbar are recommended.

The dehydration of the invention is implemented preferably by passing the evaporated and ammonia-admixed fatty alcohols over a bed of granular catalyst material, with hourly space velocities of 0.5 to 2 liters of fatty alcohols per liter of catalyst being recommended. It is useful during the dehydration to observe large isothermal conditions, in which case, for example, a tubular reactor known per se and heated with a salt bath is used. It is

also possible to employ a reactor having multiple catalyst layers, in which case the energy supply needed for the dehydration may take place by heating between the layers. Good results are achieved if the dehydration is carried out at temperatures of at most 320°C.

The olefin-rich crude product produced by the dehydration of the fatty alcohols is distilled in order to separate the olefins from the residue. The conversion refers to the ratio of the amount of fatty alcohol converted to the amount of fatty alcohol subjected to the dehydration; this conversion is at least 98%. The level of the fraction of the alpha-olefins in the olefin mixture of the product is ascertained by gas-chromatography analysis.

Examples

In the four examples described below, operation takes place in each case with a laboratory apparatus which has a reaction tube 1.5 m in length with an internal diameter of 25 mm which is heated from outside by a salt bath. The tube contains an inert layer of glass beads for establishing the temperature of the fatty alcohol vapor, and a 300 ml catalyst bed consisting of extrudates with a diameter of 1.5 mm. The fatty alcohol used is pure stearyl alcohol (C_{18}), which is vaporized in an evaporator upstream of the reaction tube. The vapor is passed in the reaction tube first over the inert layer, to heat the vapor to reaction temperature, and then over the catalyst. After exit from the reaction tube, the product is cooled, condensed and freed from reaction water by decanting; this is followed by the distillative isolation of the olefins. In each experiment, the fatty alcohol throughput is 300 ml per hour. A vacuum pump draws off vapors from the condensed product; the pressure measurement is made at the entry to the reaction tube. The temperature for all of the examples was selected such that the conversion is at least 98%.

Example 1

The catalyst is a strongly acidic gamma-aluminum oxide catalyst having a specific surface area (BET) of 200 m^2/g, a pore volume of 0.57 l/kg and a purity of 99.5%. The dehydration takes place at a temperature of 340°C and a pressure of 100 mbar. A conversion of 99% is achieved, and the product has an alpha-selectivity of 60%. After distillative removal of the olefins from the product, a residue of 2% by weight is left, based on the original product, and consists primarily of dimers and long-chain ethers. No improvement in the selectivity was achieved by the metered addition of 200 ppm of NH_3 to the starting material.

Example 2

The catalyst consists of gamma-aluminum oxide with 0.4% by weight of CS_2O and is therefore somewhat less acidic than the catalyst in example 1. The catalyst otherwise matches that of example 1. In order to achieve a sufficient conversion, the temperature must be raised to 360°C; the pressure again is 100 mbar. A conversion of 98% is achieved, the alpha-selectivity in the product is 93%, and the residue of the distillative removal of the olefins from the product is 8% by weight. The alpha-selectivity was not improved by addition of 200 ppm of ammonia to the fatty alcohol.

Examples 1 and 2 show that customary process conditions lead to results that are not very satisfactory.

Example 3

A gamma-aluminum oxide catalyst is used having a purity of 99.9%, a specific surface area (BET) of 210 m^2/g and a pore volume of 0.7 l/kg. As a result of the purity, the

catalyst is strongly acidic. No ammonia is added to the fatty alcohol for dehydration. At a temperature of 300°C and a pressure of 50 mbar, a conversion of 99.7% and an alpha-selection of 91% are achieved. The residue following distillative removal of the olefins from the product is only 1%.

Example 4

(mode of operation in accordance with the invention)

The catalyst used is the same as in example 3 and 200 ppm of NH_3 are added to the evaporated fatty alcohol. As a result, an alpha-selectivity of 95% is achieved in the product; the rest of the conditions and the results are the same as described in example 3.

Claims

1. A process for preparing alpha-olefins by dehydration of fatty alcohols in the vapor phase over an Al_2O_3 catalyst without basic additions, **characterized** in that the fatty alcohol is admixed prior to the dehydration with 20 to 300 ppm of ammonia and the dehydration is carried out at a pressure below the atmospheric pressure and at temperatures in the range from 280 to 330°C over a catalyst which consists at least 99.8% of gamma-aluminum oxide.

2. The process of claim 1, characterized in that the dehydration of fatty alcohols having 12 to 20 C atoms per molecule is operated at a pressure in the range from 50 to 200 mbar.

3. The process of claim 1, characterized in that the dehydration of fatty alcohols having 4 to 12 C atoms per molecule is operated at a pressure in the range from 100 to 500 mbar.

4. The process of claim 1 or one of the following, characterized in that the fatty alcohols are dehydrated with hourly space velocities of 0.5 to 2 liters per liter of catalyst.

5. The process of claim 1 or one of the following, characterized in that the dehydration takes place at temperatures of at most 320°C.

6. The process of claim 1 or one of the following, characterized in that the dehydration is carried out under largely isothermal conditions.

- Blank page -

I, Andrew Harvey David SUMPTER BSc,

translator to RWS Group Ltd, of Europa House, Chiltern Park, Chiltern Hill, Chalfont St Peter, Buckinghamshire, United Kingdom, hereby declare that I am conversant with the English and German languages and am a competent translator thereof. I declare further that to the best of my knowledge and belief the following is a true and correct translation of the accompanying document in the German language.

Signed this 22nd day of February 2023

A. H. D. SUMPTER

For and on behalf of RWS Group Ltd