
Octrooiraad



Nederland

⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8104300

⑲ NL

- ⑤4 **Aluminiumoxydekatalysatoren en werkwijze voor het bereiden daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl³: B01J 27/08, C07C 2/10, C07C 11/02, C08F 4/12, C08F 10/00, C08F 110/10, B01J 35/10.
- ⑦1 Aanvrager: Cosden Technology Inc. te Wilmington, Delaware, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.J.G. Lips c.s.
Haagsch Octrooibureau
Breitnerlaan 146
2596 HG 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8104300.
- ②2 Ingediend 17 september 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 22 september 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 189431 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 april 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Aluminiumoxydekatalysatoren en werkwijze voor het bereiden daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op halogeenhoudende aluminiumoxydekatalysatoren die gebruikt worden voor het polymeriseren van alkenen tot vloeibare polymeren. Hij heeft ook betrekking op een werkwijze voor het bereiden van deze
5 katalysatoren.

Halogeenhoudende aluminiumoxydekatalysatoren worden gebruikt voor het alkyleren van alkanen met alkenen ter bereiding van mengcomponenten voor benzine met hoog octaan getal en voor het isomeriseren van koolwaterstoffen. Deze
10 katalysatoren zijn ook voorgesteld voor het polymeriseren van alkenen. Zij kunnen worden bereid door aluminiumoxyde-materialen in aanraking te brengen met uiteenlopende halogeenhoudende reagentia. Gegloeide aluminiumoxyden worden in het algemeen gebruikt als uitgangsmateriaal, maar halogenering
15 van ongegloeide aluminiumoxyde voordat gloeiing plaatsvindt is ook voorgesteld. Uiteenlopende halogeenhoudende reagentia kunnen worden gebruikt, zoals chloor of broom of mengsels daarvan met gechlореerde derivaten van koolwaterstoffen met klein mol gewicht. Werkwijzen voor het bereiden van deze
20 katalysatoren zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.479.110; 2.642.384; 3.240.840; 3.523.142; 3.549.718; 3.689.434; 3.702.293; 3.702.312 en 4.083.800.

Wanneer zij echter worden gebruikt voor het polymeriseren van alkenen, leveren deze aluminiumoxydekatalysatoren
25 slechts polymeren met kleiner mol gewicht op. Bovendien geven deze katalysatoren, wanneer zij worden gebruikt voor het polymeriseren van voedingen, die gemengde butenen omvatten, copolymeren die grote hoeveelheden poly-n-butenen en kleine hoeveelheden poly-isobutenen bevatten.

30 Vloeibare polyalkenen worden nu als additieven gebruikt in smeeroliën, isolatie-oliën of zelfs als vervangingsmiddelen voor smeeroliën. Maar deze vloeibare polyalkenen moeten een mol gewicht hebben dat groter is dan de dimeren en trimeren. Bijvoorbeeld zijn vloeibare polyisobutenen met de
35 formule $(C_4H_8)_n$ waarin n gewoonlijk ligt tussen 5 en 70, in het bijzonder vereist voor deze toepassingen.

Er bestaat daarom behoefte aan een katalysator, die

het mogelijk maakt vloeibare polyalkenen met een mol gewicht te verkrijgen, dat groter is dan de trimeren. Ook bestaat er behoefte aan een katalysator die het mogelijk maakt isobuteen selectief te polymeriseren uit een voeding die gemengde butenen bevat onder vorming van vloeibare polymeren.

Een doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een verbeterde halogeenhoudende aluminiumoxydekatalysator.

Een ander doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een aluminiumoxydekatalysator ter bereiding van een vloeibare polyalkenen hoger dan trimeren.

Nog een ander doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een aluminiumoxydekatalysator ter bereiding van een vloeibare isobutenen met een mol gewicht groter dan ongeveer 280.

Nog een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een aluminiumoxydekatalysator voor het selectief polymeriseren van isobuteen, dat aanwezig is in een voedingsstroom van gemengde butenen en dat moet voldoen aan specifieke voorwaarden voor deze specifieke reactie.

Het is ook een doel van de onderhavige uitvinding een werkwijze te verschaffen voor het bereiden van deze verbeterde aluminiumoxydekatalysator.

In overeenstemming met de onderhavige uitvinding werd gevonden, dat halogeenhoudende aluminiumoxydekatalysatoren die in het bijzonder geschikt zijn voor het polymeriseren van alkenen tot vloeibare polymeren met een mol gewicht groter dan de trimeren, ongeveer 2 tot ongeveer 20 gew.% bevatten van een halogeen, dat chloor, broom of mengsels daarvan bevatten, en worden bereid uit aluminiumoxyde met een zuiverheid van tenminste 99% van een oppervlak dat groter is dan ongeveer $150 \text{ m}^2/\text{g}$, waarbij tenminste 10% van de poriën een diameter hebben die groter is dan $200 \text{ \AA}$.

Deze halogeenhoudende aluminiumoxydekatalysatoren kunnen worden bereid onder toepassing van een werkwijze die de volgende stappen omvat:

a) men brengt een gedroogd aluminiumoxyde met een zuiverheid van tenminste 99% en een oppervlak groter dan ongeveer $150 \text{ m}^2/\text{g}$, waarbij 10% van de poriën een diameter heeft die groter is dan $200 \text{ \AA}$, in aanraking met een droge gasachtige

8104300

stroom, welke omvat

i) een halogeneringsmiddel dat een vluchtige gechloreerde verzadigde alifatische organische verbinding, een vluchtige gebromeerde verzadigde alifatische organische
5 verbinding of een mengsel daarvan is, met een dampdruk van tenminste 100 mm Hg (13,6 kPa) bij een temperatuur van 200-230°C en met een laag waterstof gehalte, en

ii) een niet-reducerende gasachtige drager bij een temperatuur tussen ongeveer 230 en 300°C gedurende een zodanige periode t in uren dat de verhouding t/R , waarbij R de
10 mol.-verhouding van gasachtige drager tot halogeneringsmiddel is, ligt tussen ongeveer 0,35 en ongeveer 20, onder vorming van een halogeenhoudend aluminiumoxyde,

b) men verhit het halogeenhoudend aluminiumoxyde
15 onder een droge en niet-reducerende atmosfeer bij een temperatuur tussen ongeveer 250 en 500°C, en

c) men wint een halogeenhoudende aluminiumoxydekatalysator die ongeveer 2 tot ongeveer 20 gew.% halogeen bevat en vrij is van aluminiumtrihalogenide.

20 De katalysator wordt bereid uit aluminiumoxyde met een zuiverheid van tenminste 99%. Dat betekent een aluminiumoxyde waarin het totale gehalte van onzuiverheden en meer in het bijzonder het totale gehalte van SiO_2 , Na_2O , Fe-verbindingen en S-verbindingen lager is dan 1 gew.%. Onverwacht
25 wijze werd gevonden dat sommige of alle van deze onzuiverheden leiden tot polymeren die grote hoeveelheden dimeren en trimeren bevatten. Aluminiumoxyde met een zuiverheid van 99,5% en meer zijn bijzonder geschikt.

Elke vorm van zuiver aluminiumoxyde die gewoonlijk
30 wordt gebruikt in katalysatoren kan worden gebruikt, maar in het bijzonder worden eta en gamma-aluminiumoxyde gebruikt. Gevonden werd dat het katalysatormateriaal in hoge mate werkzaam en selectief is wanneer het oppervlak van het aluminiumoxyde voor halogenering tenminste ongeveer 150 m²/g bedraagt.
35 Aluminiumoxyden met een oppervlakte van meer dan 200 m²/g en die ongeveer 350 m²/g kunnen bereiken, zijn geschikt gebleken.

De poriënverdeling van het aluminiumoxyde voor chlore-ring is ook een belangrijk kenmerk. Tenminste 10% van de poriën moeten een diameter hebben van groter dan 200 Å. Bijvoorbeeld
40 worden polyisobutenen met een laag gehalte van dimeren en

trimeren bereid wanneer de gebruikte katalysator bereid is uit een aluminiumoxyde waarin tenminste 20% van de poriën een diameter hebben van meer dan 200 Å. Aluminiumoxyde waarin de diameter van de poriën ongeveer 150.000-200.000 Å overschrijden zijn minder geschikt omdat zij polymeren leveren met overmatig grote mol.gewichten.

Gevonden werd ook, dat hoge opbrengsten van geschikte polyalkenen worden verkregen wanneer het aluminiumoxyde een totaal poriënvolume van tenminste ongeveer 0,25 ml/g voor chlorering heeft. Katalysatormaterialen die overmatig grote totale poriënvolumina vertonen bezitten een lage sterkte. Om deze redenen ligt het totale poriënvolume van het aluminiumoxyde voor chlorering bij voorkeur in het traject van ongeveer 0,6 tot ongeveer 1,2 ml/g.

Voor halogenering wordt het geabsorbeerde water in het aluminiumoxyde door een warmtebehandeling verwijderd bij een temperatuur die 600°C niet overschrijdt. Deze behandeling wordt bij voorkeur uitgevoerd onder droging van het aluminiumoxyde onder een atmosfeer van niet-reducerend gas zoals stikstof, kooldioxyde, zuurstof en mengsels daarvan. In overeenstemming met een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding wordt een reactievat beladen met aluminiumoxyde tot de maximale capaciteit teneinde elk vrij volume te vermijden en daarom waterheradsorptie te vermijden tijdens de verdere afkoeling. Het reactievat wordt snel verhit tot een temperatuur die in het algemeen ligt in het traject van ongeveer 300 tot ongeveer 500°C.

Halogenering van het aluminiumoxyde wordt daarna uitgevoerd bij een temperatuur die ligt in het traject van ongeveer 230°C tot ongeveer 300°C, en bij voorkeur in het traject van ongeveer 250°C tot ongeveer 300°C. Gevonden werd dat een halogeenhoudende aluminiumoxydekatalysator die bij lagere temperatuur bereid is, minder selectief is en de produktie van polyisobutenen niet bevordert. Aan de andere kant leidt halogenering tot de vorming van ongewenste grote hoeveelheden aluminiumtrihalogenide en tot minder actieve en tot minder selectieve katalysatoren wanneer zij wordt uitgevoerd bij temperaturen die hoger zijn dan ongeveer 300°C. De halogeneringsreactie is exotherm en de temperatuur moet daarom zorgvuldig worden beheerst teneinde haar binnen de bovengrenzen te houden.

Halogenering van het aluminiumoxyde wordt uitgevoerd door het aluminiumoxyde in aanraking te brengen met een gasachtige stroom, die een halogeneringsmiddel en een niet-reducerende gasachtige drager omvat. Gevonden werd dat deze behandeling onder specifieke omstandigheden moet worden uitgevoerd teneinde gehalogeneerde aluminiumoxydekatalysatoren te verkrijgen die niet alleen actief zijn maar ook selectief voor de overwogen specifieke toepassing.

Een van deze omstandigheden is de keuze van het halogeneringsmiddel. Dit middel is bij voorkeur een vluchtige gechloreerde of gebromeerde verzadigde alifatische organische verbinding met een dampdruk van tenminste 100 mm Hg (13,6 kPa) bij een temperatuur van 200-230°C. Een gehalogeneerde verbinding met een dampdruk van ongeveer 300-400 mm Hg (40-53 kPa) of zelfs meer in dit temperatuurtraject wordt bij voorkeur gebruikt. Bovendien zijn vluchtige gechloreerde of gebromeerde verzadigde alifatische organische verbindingen met een laag waterstofgehalte actieve halogeneringsmiddelen. Gehalogeneerde verbindingen met een hoge verhouding van halogeen tot koolstof en waarin de hoeveelheid halogeenatomen groter is dan de hoeveelheid waterstofatomen aan elke koolstof daarvan omvatten typerend X atomen koolstof, waarbij X kan variëren tussen 1 en 4, Y atomen chloor en/of broom, Z atomen waterstof, en kan zuurstof bevatten. Y moet hoger zijn dan Z niet alleen in het halogeneringsmiddel maar ook aan elk koolstofatoom van dit middel. Gehalogeneerde alkanen, die 1 tot 4 koolstofatomen bevatten, en gehalogeneerde ethers die 2 tot 4 koolstofatomen bevatten en aan bovengenoemde voorwaarde voldoen met betrekking tot de vluchtigheid en de hoeveelheid waterstofatomen zijn bijzonder geschikte halogeneringsmiddelen ter bereiding van de aluminiumoxydekatalysatoren volgens de onderhavige uitvinding. Typerende voorbeelden van gehalogeneerde alkanen zijn tetrachloorkoolstof of tetrabroomkoolstof, chloroform, bromoform, hexachloor- en pentachloorethaan. Di-trichloormethylether, di-pentachloorethylether en gebromeerde homologen zijn toepasbare halogeneringsmiddelen. Van de bovenvermelde verbindingen zijn tetrachloorkoolstof en di-trichloormethyl bijzonder geschikte halogeneringsmiddelen. In tegenstelling daarmee zijn moleculair chloor of broom en chloorwaterstof of broomwaterstof minder doeltreffende halogeneringsmiddelen. Katalysatoren die bereid zijn door een aluminium-

oxyde volgens de onderhavige uitvinding te behandelen met een halogeneringssysteem, dat deze laatste materialen alleen of gemengd met andere halogeneringsmiddelen omvat, bevorderen niet de selectieve polymerisatie van isobuteen, dat aanwezig
5 is in een mengsel van butenen.

De niet-reducerende gasvormige drager die kan worden gebruikt is in het algemeen stikstof, kooldioxyde, zuurstof of mengsels daarvan. In overeenstemming met een ander specifiek kenmerk van de werkwijze volgens de uitvinding dient
10 de contacttijd t in uren tussen het aluminiumoxyde en het halogeneringsmengsel in verband te worden gebracht met de mol.-verhouding R tussen de gasachtige drager en het halogeneringsmiddel. Gereede katalysatoren, gekenmerkt door een hoge activiteit en selectiviteit worden verkregen wanneer de
15 verhouding t/R ligt in het traject tussen ongeveer 0,35 en ongeveer 20. Kleinere waarden zullen tot minder selectieve katalysatoren leiden, terwijl hogere waarden uit economisch oogpunt niet worden gebruikt. Bijzonder aantrekkelijke resultaten zijn verkregen door aluminiumoxyde onder zodanige om-
20 standigheden te halogeneren dat deze verhouding t/R ligt in het traject van ongeveer 2 tot ongeveer 15.

De totale hoeveelheid te gebruiken halogeneringsmiddel en de contactperiode met het aluminiumoxyde zijn ook gekorreleerd teneinde een aluminiumoxydekatalysator te bereiden, die
25 ongeveer 2 tot ongeveer 20 gew.% chloor en/of broom bevat. Het voorkeur halogeengehalte van de katalysator hangt van vele factoren af, zoals het oppervlak van het aluminiumoxyde. Bovendien geldt in vele gevallen dat hoe groter het halogeengehalte is, hoe hoger de activiteit van de katalysator is.
30 Gevonden werd echter dat in hoge mate actieve katalysatoren in het algemeen minder selectief zijn voor de in aanmerking genomen polymerisatie-reactie. Om deze redenen ligt het halogeengehalte geschikt binnen het traject van ongeveer 4 gew.% tot ongeveer 14 gew.%. Het is in het algemeen wenselijk een
35 katalysator te bereiden, die tenminste ongeveer 5 halogeena-
tomen/100 Å bevat, wanneer de katalysator wordt gebruikt voor de selectieve bereiding van poly-isobutenen uit een gemengde butenen bevattende voeding.

Met voordeel wordt het halogeenhoudende aluminiumoxyde
40 bijna vrijgemaakt van elk gevormd aluminiumtrihalogenide. In

overeenstemming met een uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt deze behandeling uitgevoerd door het halogeenhoudend aluminiumoxyde te verhitten onder een droge en niet-reducerende atmosfeer bij een temperatuur die tussen ongeveer
5 250°C en 500°C kan uiteenlopen. Deze verhitting wordt bij voorkeur bij een temperatuur in een traject van ongeveer 275°C tot ongeveer 350°C onder een vloeiende stroom van niet-reducerend gas zoals stikstof, kooldioxyde, zuurstof en mengsels daarvan, uitgevoerd.

10 Als de katalysator niet in situ in de polymerisatiereactor wordt bereid wordt de gezuiverde aluminiumoxydekatalysator ontladen uit het halogeneringsvat en toegevoerd aan houders. Er moet voor worden gezorgd dat opneming van vochtigheid door de katalysator wordt voorkomen. Deze stappen
15 worden in het algemeen uitgevoerd onder een atmosfeer van droog gas zoals stikstof. Een geschikte manier voor het ontladen van het halogeneringsvat en het vullen van de houders bestaat uit het overstromen van het vat met een droge olie, bijvoorbeeld een droge witte olie, waarbij het oliepeil boven
20 het katalysatorpeil ligt. De katalysator en de olie worden aan de onderkant van het vat onttrokken en worden aan de houders toegevoerd onder een stikstofdeken.

De onder toepassing van de onderhavige werkwijze bereide katalysatoren kunnen in elke vorm die in de stand
25 van de techniek bekend is worden bereid, zoals bijvoorbeeld in de vorm van een knikker, korrel, poeder of parel. De katalysatoren worden gekenmerkt door twee hoofdkenmerken:

- hun selectiviteit voor het bereiden van polyisobutenen met een mol.-gewicht groter dan ongeveer 280 uit een voe-
30 ding die isobuteen gemengd met andere butenen bevat, en
- hun activiteit van lange duur, die 2000 uur overschrijdt voor regeneratie.

De regeneratiestap kan gemakkelijk in situ worden uitgevoerd in de polymerisatiereactor door de katalysator
35 bij een temperatuur van ongeveer 400 tot ongeveer 600° te gloeien. De gegloeide katalysator wordt daarna gehalogeneerd in overeenstemming met de werkwijze volgens de uitvinding.

Teneinde de kenmerken van deze uitvinding vollediger toe te lichten volgen hierna niet beperkende voorbeelden.

40 Voorbeeld I

8104300

Een gechloreerd aluminiumoxyde werd bereid uit een gamma-aluminiumoxyde met de volgende karakteristieken:

- zuiverheid : 99,93 gew.% Al_2O_3
Specifiek oppervlak : $270 \text{ m}^2/\text{g}$
5 Totaal poriënvolume : $0,82 \text{ ml/g}$
Percentage poriën
met een diameter
groter dan $200 \text{ \AA}$: 42,5%

- Het aluminiumoxyde werd gedroog door behandeling bij
10 500° onder een stroom stikstof met een GHSV (Gasachtige
ruimtesnelheid/uur) van 375 l per liter aluminiumoxyde en
per uur.

Chlorering van het gedroogde aluminiumoxyde werd daarna
uitgevoerd onder de volgende omstandigheden:

- 15 Chloreringsmiddel : CCl_4 (LHSV of vloeistofruimte-
snelheid per uur = 0,21)
Gasachtige drager : N_2 (GHSV = 375)
Mol.-verhouding
 N_2/CCl_4 : 7,8
20 Chloreringstijd : 18 uur
verhouding t/R : 2,3
Temperatuur : 300°C

- Het gechloreerde aluminiumoxyde werd daarna 1 uur
lang bij 300°C verhit onder een stroom stikstof met een GHSV
25 = 375. Het bevatte 8,3 gew.% chloor.

Deze katalysator werd op zijn activiteit en selectiviteit bij de polymerisatie van isobuteen beoordeeld.

Een voeding, bevattende

- 30 iso-butaan : 27-31 gew.%
n-butaan : 7,0-9,5 gew.%
1-buteen : 16-19 gew.%
isobuteen : 22-24 gew.%
cis-2-buteen : 5-10 gew.%
trans-2-buteen : 14-16 gew.%

- 35 werd in vloeibare fase door een vast bed van deze katalysator
in een stroom omhoog geleid. De LHSV van de voeding van 1,
de gemiddelde temperatuur tijdens de arbeidsgang was $1,5^\circ\text{C}$
en de totale druk van 6 kg/cm^2 .

- Gevonden werd, dat 82% van het isobuteen dat aanwezig
40 was in de voeding, werd gepolymeriseerd onder bereiding van

8104300

76,3% poly-isobuteen met een mol.-gewicht van 2104. Dit betekent een selectiviteit in de richting van de vorming van zware polymeren van 93%.

Bij wijze van vergelijking zijn de volgende experimenten uitgevoerd:

Vergelijkingsexperiment A.

Een katalysator werd bereid zoals beschreven is in het bovenstaande voorbeeld I maar met een verhouding van t/R van slechts 0,14.

De selectiviteit was 31%.

Vergelijkingsexperiment B.

Hetzelfde experiment als in voorbeeld I werd uitgevoerd, maar met een aluminiumoxyde met een zuiverheid van 94,9%. De polymerisatietemperatuur was 11°C.

Vorming van lichte polymeren was van meer betekenis en de selectiviteit was slechts 68,1%.

Vergelijkingsexperiment C.

De in voorbeeld I beschreven werkwijze werd herhaald, maar met toepassing van Cl₂ (GHSV : 22) als chloreringsmiddel en van O₂ (GHSV:22) als verdunningsgas bij 400°C.

Het gechlloreerde aluminiumoxyde had een chloorgehalte van 2,7%.

De selectiviteit van 7,3%.

Vergelijkingsexperiment D.

Het aluminiumoxyde van voorbeeld I werd gebruikt voor het bereiden van een gechlloreerd aluminiumoxyde.

Na een drogingsstap zoals is beschreven in voorbeeld I werd het aluminiumoxyde 9 uur lang behandeld met een gasachtig mengsel van HCl (20 vol.%) en N₂ (80 vol.%) bij een GHSV= 109, bij 300°C.

Het gechlloreerde aluminiumoxyde werd verhit en werd daarna getest zoals is beschreven in voorbeeld I.

De selectiviteit was slechts 10,8%.

Voorbeeld II

Een gechlloreerd aluminiumoxyde werd bereid uit een gamma-aluminiumoxyde met de volgende kenmerken:

Zuiverheid : 99,2%

Specifieke oppervlak: 295 m²/g

Totaal poriënvolume : 0,45 ml/g

Percentage poriën

met een diameter

groter dan 200 Å : 15,5%

Het aluminiumoxyde werd gedroogd door een 20 uur lange
5 behandeling bij 500°C onder een stroom van stikstof (GHSV:
410).

Chlorering van het gedroogde aluminiumoxyde werd uit-
gevoerd onder de volgende omstandigheden:

Chloreringsmiddel : CCl_4 (LHSV: 0,2)
Gasachtige drager : N_2 (GHSV : 410)
10 mol.-verhouding R : 8
Chloreringstijd t : 18 uur
Temperatuur : 300°C
verhouding t/R : 2,25

Het gechloreerd aluminiumoxyde werd daarna 1 uur lang
15 verhit op een temperatuur van 300°C onder een stikstofstroom
(GHSV:410). Het bevatte 9,8 gew.% chloor.

Deze katalysator werd getest onder toepassing van de
werkwijze die beschreven is in voorbeeld I. De selectiviteit
was 92,7%.

20 Voorbeeld III

Hetzelfde experiment als beschreven is in voorbeeld II
werd uitgevoerd, maar onder toepassing van CHCl_3 (LHSV:0,07)
als chloreringsmiddel.

De verhouding t/R was 0,71.

25 Het chloorgehalte van het gechloreerde aluminiumoxyde
was 7,5 gew.%.

De selectiviteit van deze katalysator was 87,8%.

Voorbeeld IV

Een gamma-aluminiumoxyde met de in voorbeeld I weer-
30 gegeven kenmerken werd 18 uur lang bij 500°C onder een stroom
droge N_2 met een GHSV van 560 liters per liter aluminiumoxyde
en per uur gedroogd.

Bromering van het gedroogde aluminiumoxyde werd daarna
onder de volgende omstandigheden uitgevoerd:

35 Bromeringsmiddel : CH Br_3 (LHSV = 0,065)
Gasachtige drager : N_2 (GHSV = 560)
Mol.-verhouding
 $\text{N}_2/\text{CH Br}_3$: 33,6
Bromeringstijd : 18 uur
40 Verhouding t/R : 0,54

8104300

Temperatuur : 300°C

Het gebromeerde aluminiumoxyde werd daarna 1 uur lang op 300°C onder een stroom van stikstof (GHSV = 560) . Het
5 bevatte 16,8 gew.% Br.

Deze katalysator was actief voor de polymerisatie van isobuteen.

Voorbeeld V

Een gamma-aluminiumoxyde met de in voorbeeld I gegeven
10 kenmerken werd 18 uur lang bij 300°C onder een luchtstroom (GHSV : 410) gedroogd.

Chlorering van het gedroogde aluminiumoxyde werd daarna uitgevoerd onder de volgende omstandigheden:

Chloreringsmiddel : CCl_4 (LHSV = 0,22)

15 Gasachtige drager : lucht (GHSV = 410)

Mol.-verhouding

lucht/ CCl_4 : 7,9

Tijd : 18 uur

Verhouding t/R : 2,28

20 Temperatuur : 300°C

Het gechloreerd aluminiumoxyde werd daarna 4 uur lang verhit op een temperatuur van 300°C onder een luchtstroom (GHSV : 410).

Het bevatte 9,1 gew.% Cl.

25 Het werd beoordeeld zoals beschreven is in voorbeeld I. De selectiviteit ervan was 87%.

Voorbeeld VI

Het experiment van voorbeeld V werd herhaald maar onder toepassing van CO_2 in plaats van lucht bij een tempera-
30 tuur van 500°C tijdens de drogingsstap en tijdens de eindverhitting.

De verkregen aluminiumoxydekatalysator bevatte 7,5 gew.% Cl. De selectiviteit ervan was 76,2%.

-conclusies-

-C o n c l u s i e s-

1. Halogeenhoudende aluminiumoxydekatalysator voor het polymeriseren van alkenen tot vloeibare polymeren die een overwegend gedeelte polymeren met een mol.-gewicht groter dan de trimeren bevatten, g e k e n m e r k t doordat hij
5 ongeveer 2 tot ongeveer 20 gew.% van een halogeen dat chloor, broom of een mengsel daarvan is, bevat en bereid is uit een aluminiumoxyde met een zuiverheid van tenminste 99% en een oppervlak dat groter is dan ongeveer $150 \text{ m}^2/\text{g}$, waarbij ten-
10 minste 10% van de poriën een diameter heeft die groter is dan ongeveer $200 \text{ \AA}$.

2. Katalysator volgens conclusie 1, g e k e n m e r k t doordat het oppervlak van het aluminiumoxyde in het traject ligt van ongeveer $200 \text{ m}^2/\text{g}$ tot ongeveer $350 \text{ m}^2/\text{g}$.
15

3. Katalysator volgens conclusie 1, g e k e n m e r k t doordat tenminste 20% van de poriën van het aluminiumoxyde een diameter heeft die groter is dan ongeveer $200 \text{ \AA}$.

20 4. Katalysator volgens conclusie 3, g e k e n m e r k t doordat tenminste 20% van de poriën een diameter heeft die ligt in het traject van ongeveer $200 \text{ \AA}$ tot ongeveer $150.000 \text{ \AA}$.

5. Katalysator volgens conclusie 1, g e k e n m e r k t
25 doordat het aluminiumoxyde een totaal poriënvolume van tenminste $0,25 \text{ ml/g}$ voor halogenering heeft.

6. Katalysator volgens conclusie 5, g e k e n m e r k t doordat het aluminiumoxyde een totaal poriënvolume heeft, dat
30 ligt in het traject van ongeveer $0,6$ tot ongeveer $1,2 \text{ ml/g}$ voor halogenering.

7. Katalysator volgens conclusie 1, g e k e n m e r k t doordat de katalysator tenminste ongeveer 5 halogeenatomen
35 per 100 vierkante $\text{\AA}$ bevat.

8. Halogeenhoudende aluminiumoxydekatalysator voor het

selectief polymeriseren van isobuteen uit een mengsel van butenen onder bereiding van vloeibaar polyisobuteen met een mol.-gewicht groter dan ongeveer 280, g e k e n m e r k t doordat hij ongeveer 4 tot ongeveer 15 gew.% halogeen bevat
5 en bereid is uit een aluminiumoxyde met een zuiverheid van tenminste 99% en een oppervlak groter dan ongeveer $150 \text{ m}^2/\text{g}$, waarbij tenminste 10% van de poriën een diameter heeft, die groter is dan ongeveer $200 \text{ \AA}$.

10 9. Werkwijze voor het bereiden van een halogeenhoudende aluminiumoxydekatalysator, m e t h e t k e n m e r k, dat men een katalysator bereid, die in wezen bestaat uit aluminiumoxyde en ongeveer 2 tot ongeveer 20 gew.% chloor of broom, doordat men

15 a) een gedroogd aluminiumoxyde met een zuiverheid van tenminste 99% en een oppervlak van meer dan ongeveer $150 \text{ m}^2/\text{g}$, waarbij tenminste 10% van de poriën een diameter heeft die groter is dan $200 \text{ \AA}$, in aanraking brengt met een droge gasstroom, welke omvat

20 i) een halogeneringsmiddel, dat een vluchtige gechloreerde verzadigde alifatische organische verbinding, een vluchtige gebromeerde verzadigde alifatische organische verbinding of een mengsel daarvan is, met een dampdruk van tenminste 100 mm Hg (13,6 kPa) bij een temperatuur van 200-
25 230°C en met een laag waterstofgehalte: en

ii) een niet-reducerende gasachtige drager bij een temperatuur in het traject van ongeveer 230° tot ongeveer 300°C , gedurende een/zodanige tijdsperiode t in uren dat de verhouding t/R , waarin R de mol.-verhouding van de gasachtige
30 drager tot het halogeneringsmiddel is, ligt in het traject tussen ongeveer 0,35 en ongeveer 20, onder vorming van een halogeenhoudend aluminiumoxyde,

b) het halogeenhoudend aluminiumoxyde onder een droge en niet-reducerende atmosfeer bij een temperatuur in het
35 traject van ongeveer 250° tot ongeveer 500°C verhit; en

c) een halogeenhoudend aluminiumoxyde dat vrij is van aluminiumtrihalogenide, wint.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, m e t h e t k e n-
40 m e r k, dat het oppervlak van het aluminiumoxyde ligt in het

traject van ongeveer $200 \text{ m}^2/\text{g}$ tot ongeveer $350 \text{ m}^2/\text{g}$ voor halogenering.

11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het ken-
5 m e r k, dat tenminste 20% van de poriën van het aluminium-
oxyde een diameter heeft, die groter is dan ongeveer $200 \text{ \AA}$.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het
k e n m e r k, dat tenminste 20% van de poriën een diameter
10 heeft, die ligt in het traject van ongeveer $200 \text{ \AA}$ tot onge-
veer $150.000 \text{ \AA}$.

13. Werkwijze volgens conclusie 9, met het ken-
m e r k, dat het aluminiumoxyde een totaal poriënvolume heeft
15 van tenminste ongeveer $0,25 \text{ ml/g}$ voor halogenering.

14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het ken-
m e r k, dat het aluminiumoxyde een totaal poriënvolume heeft,
dat gelegen is tussen ongeveer $0,6$ en $1,2 \text{ ml/g}$ voor haloge-
20 nering.

15. Werkwijze volgens conclusie 9, met het ken-
m e r k, dat het aluminiumoxyde in aanraking wordt gebracht
met de droge gasstroom bij een temperatuur die ligt in het
25 traject van ongeveer 250° tot ongeveer 300°C .

16. Werkwijze volgens conclusie 9, met het ken-
m e r k, dat het halogeneringsmiddel een dampdruk van onge-
veer 300 tot ongeveer 400 mm Hg ($40\text{-}53 \text{ kPa}$) bij een tempera-
30 tuur van ongeveer $200\text{-}230^\circ\text{C}$ heeft.

17. Werkwijze volgens conclusie 9, met het ken-
m e r k, dat het halogeneringsmiddel een groter aantal halo-
geenatomen dan waterstofatomen aan elk koolstofatoom heeft.
35

18. Werkwijze volgens conclusie 17, met het ken-
m e r k, dat het halogeneringsmiddel gekozen is uit de groep
die bestaat uit gechloreerde en gebromeerde alkanen met 1
tot en met 4 koolstofatomen.

19. Werkwijze volgens conclusie 18, m.e.t. h.e.t. k.e.n-
m.e.r.k., dat het halogeneringsmiddel tetrachloorkoolstof,
tetrabroomkoolstof, chloroform, bromoform, hexachloorethaan,
en/of pentachloorethaan is.
- 5 20. Werkwijze volgens conclusie 17, m.e.t. h.e.t. k.e.n-
m.e.r.k., dat het halogeneringsmiddel is gekozen uit de groep
die bestaat uit gechloreerde en gebromeerde ethers met 2
tot en met 4 koolstofatomen.
- 10 21. Werkwijze volgens conclusie 20, m.e.t. h.e.t. k.e.n-
m.e.r.k., dat het halogeneringsmiddel di-trichloormethylether,
di-tribroommethylether, di-trichloorethylether en/of di-tri-
broomethylether is.
- 15 22. Werkwijze volgens conclusie 9, m.e.t. h.e.t. k.e.n-
m.e.r.k., dat de verhouding t/R in het traject ligt van onge-
veer 2 tot ongeveer 15.
23. Werkwijze volgens conclusie 9, m.e.t. h.e.t. k.e.n-
20 m.e.r.k., dat het halogeenhoudend aluminiumoxyde onder een
droge en niet-reducerende atmosfeer wordt verhit bij een
temperatuur in een traject van 275 tot 350°C.
-