



NORGE

(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **301056**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁶ B 01 J 35/12

Patentstyret

(21) Søknadsnr	914782	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	05.12.91	søknadsnummer	
(24) Løpedag	05.12.91	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	09.06.92	(30) Prioritet	05.12.90, US, 624800
(45) Meddelt dato	08.09.97		

(73) Patenthaver	Phillips Petroleum Co, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74004, US
(72) Oppfinner	Paul Frederick Schubert, Campbell, CA, US
	Ralph E. Bonnell, Dewey, OK, US
	Norman Lee Freeman Jr., Oologah, OK, US
	Denton C. Fentress, Vinita, OK, US
	Kent Edward Mitchell, Bartlesville, OK, US
	Donald Hubert Kubicek, Bartlesville, OK, US
	Warren Matthew Ewert, Bartlesville, OK, US
	Richard E. Lowery, Muscatine, IA, US
(74) Fullmektig	Onsagers Patentkontor AS, 0103 OSLO

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte til fremstilling av en katalysatorbærer og anvendelse av katalysatorsystemet i en dimeriseringsprosess**

(56) Anførte publikasjoner NO A 892937

(57) Sammendrag

Katalysatorbærere, katalysatorsystemer, fremgangsmåter til deres fremstilling og en tilhørende dimeriseringsprosess er beskrevet. Katalysatorbærerne ekstruderes fra en tykk pasta av kaliumkarbonat og vann, og katalysatorsystemene omfatter minst ett fritt alkalimetall avleiret på bæreren. Katalysatorsystemet kan eventuelt omfatte ytterligere minst én promotor.

Oppfinnelsen angår alkalimetallkarbonatbårede alkalimetall-katalysatorer.

Det er kjent å anvende alkalimetallkarbonatbårede alkalimetall-katalysatorer for omsetninger såsom propylendimerisering. Det er også kjent å fremstille alkalimetallkarbonat-katalysatorbærere ved fremstilling av en tykk pasta i en væske og til slutt dannelsen av en pelletert, tablettert eller granuløs bærer. Bæreren som fremstilles på en slik måte kan deretter behandles med et fritt alkalimetall for dannelsen av et katalysatorsystem. Alkalimetallkarbonat-katalysatorbærere fremstilt fra en vannbasert pasta er vanskelige å bearbeide fordi forholdet mellom alkalimetallkarbonat og vann må reguleres nøye, da pastaen ellers kan ha feil sammensetning og være ubearbeidbar. Videre må alle blande- og tørkebetingelsene reguleres nøye for å danne en brukbar bærer. Ekstrudering av en pasta av alkalimetallkarbonat og vann er langt mer effektiv enn dannelsen av individuelle pellets eller tabletter, men den er uhyre komplisert på grunn av enten høy oppløselighet av alkalimetallkarbonater med høyere molekylvekt eller den lave oppløselighet av alkalimetallkarbonater med lavere molekylvekt i vann. Det er således vanskelig å bearbeide og ikke lett å danne en brukbar katalysatorbærer fra et alkalimetallkarbonat og vann.

Det er en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en fremgangsmåte til lett fremstilling av en kaliumkarbonatkatalysatorbærer.

Det er en annen hensikt med oppfinnelsen å skaffe en kaliumkarbonatkatalysatorbærer som er lett å bearbeide.

Det er nok en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en fremgangsmåte til fremstilling av et forbedret kaliumkarbonatbåret katalysatorsystem med fritt alkalimetall.

Det er videre en hensikt med oppfinnelsen å skaffe et forbedret katalysatorsystem for dimerisering av alkener.

Det er nok en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en forbedret fremgangsmåte til dimerisering av alkener.

I henhold til oppfinnelsen blir en kaliumkarbonatkatalysatorbærer fremstilt fra en tykk pasta som omfatter kaliumkarbonat og vann. Den resulterende tykke pasta ekstruderes til et ekstrudatprodukt, tørkes og kalsineres for å gi en katalysatorbærer. Videre kan i det minste ett fritt alkalimetall bringes i berøring med den ekstruderte bærer for dannelselse av et alken-dimeriseringskatalysatorsystem.

Den foreliggende oppfinnelse skaffer en fremgangsmåte til fremstilling av en katalystorbærer som innebefatter fremstilling av en tykk pasta som omfatter kaliumkarbonat og vann, ekstrudering av pastaen for dannelselse av et ekstrudat og tørking av ekstrudatet, så vel som, valgfritt, kalsinering av det tørkede ekstrudat, idet vektforholdet mellom vann og kaliumkarbonat er fra 0,23 til 0,29 g vann pr. g kaliumkarbonat, karakterisert ved at kaliumkarbonatet og vannet arbeides sammen i et tidsrom på inntil 60 min før ekstrudering, særlig hvor kaliumkarbonatet og vannet blandes aktivt i 1-50% av den samlede sammenarbeidningstid.

I henhold til nok en utførelsesform av oppfinnelsen kan det kalsinerte ekstrudatet bringes i berøring med minst ett fritt alkalimetall for fremstilling av et katalysatorsystem som er nyttig for dimerisering av alkener.

I henhold til ytterligere en utførelsesform av oppfinnelsen kan katalysatorsystemet anvendes for dimerisering av alkener, særlig hvor dimeriseringen utføres ved en temperatur på 80-200°C, et trykk på 6,9-27,6 MPa og en romhastighet regnet på vekt pr.time på 0,1-10, ved anvendelse av alkenske forbindelser med 3-30 karbonatomer pr. molekyl, særlig hvor propylen dimeriseres til 4-metyl-1-penten.

Bærere

I handelen tilgjengelig kaliumkarbonat i form av pulver, granuler eller lignende blandes med vann for dannelsen av en tykk pasta. Bæreren må fremstilles fra kaliumkarbonat for at man skal kunne ekstrudere en vann/kaliumkarbonat-blanding som danner en nyttig katalysatorbærer. Andre alkalimetallkarbonater er enten for uoppløselige eller for oppløselige i vann til at de lett kan anvendes i en ekstruderingsprosess. Videre blir en kaliumkarbonatbærer lettere impregnert med et fritt alkali-metall enn andre bærere.

Slik det anvendes i den foreliggende fremstilling skal uttrykket "bærer" betegne en bærer for en annen katalytisk komponent. Bæreren er imidlertid ikke på noen måte nødvendigvis et inert materiale. Det er nemlig mulig at bæreren kan bidra til katalytisk aktivitet og selektivitet.

For å kunne ekstrudere en vann/kaliumkarbonat-blanding er det endelige forhold mellom vann og kaliumkarbonat i løpet av ekstruderingsprosessen kritisk. Generelt ligger masseforholdet (g/g) mellom vann og kaliumkarbonat i løpet av ekstruderingen innen området 0,23-0,29 når man bruker tørt kaliumkarbonat, og fortrinnsvis i området 0,24-0,28. Aller helst ligger vektforholdet mellom vann og kaliumkarbonat innen området 0,25-0,27 g vann pr. g kaliumkarbonat for å skaffe en ensartet (consistent), bestandig katalysatorbærer som kan anvendes til å oppnå høy selektivitet, høy alkenomsetning og et høyt forhold mellom ønskede isomerer og uønskede isomerer.

Forholdet mellom vann og kaliumkarbonat i løpet av ekstruderingsprosessen kan også uttrykkes ved mol vann pr. mol kaliumkarbonat. Generelt anvendes der i løpet av ekstruderingen et molforhold fra 1,8 (dvs. 1,8 mol vann pr. mol kaliumkarbonat) til 2,2, fortrinnsvis i området 1,8-2,1. Aller helst, av de grunner som er angitt ovenfor, ligger molforholdet mellom vann og kaliumkarbonat i området 1,9-2,1. Dersom for meget vann anvendes, kan kaliumkarbonatet løses fullstendig opp og være

uekstruderbart. Dersom for lite vann anvendes, vil heller ikke pastaen ekstruderes, fordi den er for tørr eller for tykk.

For bedre temperaturregulering, da reaksjonen mellom vann og kaliumkarbonat er eksoterm, og for å fremstille et porøst ekstrudat med en passende porestørrelsesfordeling, blir vannet fortrinnsvis forblandet med en mindre mengde kaliumkarbonat for dannelselse av en fortynnet, vandig kaliumkarbonatoppløsning før størstedelen av kaliumkarbonatet kontaktes. En hvilken som helst kilde kan benyttes for den mindre mengde kaliumkarbonat som forblandes med vannet. I handelen tilgjengelig nytt kaliumkarbonat kan f.eks. anvendes. Andre kilder innbefatter, men er ikke begrenset til katalysatorbærer-avfallsmateriale, dvs. ikke-brukbart bærermateriale dannet i løpet av fremstillingsprosessen for bæreren, som f.eks. tørket og/eller kalsinert, findelt materiale, katalysatorbærer som ikke oppfyller spesifikasjonene og/eller katalysatorbærer. Vanligvis er konsentrasjonen av den fortynnede kaliumkarbonatoppløsning minst 0,001 M (0,001 mol K_2CO_3 /l H_2O) og ligger fortrinnsvis i området 0,002-0,01 M av de grunner som er angitt ovenfor.

Fortrinnsvis, skjønt det ikke er påkrevet, finner blandingen sted idet væsken, dvs. vann eller fortynnet vann/kaliumkarbonat-oppløsning, settes til kaliumkarbonatet. Væsken settes til kaliumkarbonatet på en slik måte at den bevirker grundig kontakt med vannet og kaliumkarbonatet. God væske/karbonatblanding finner sted dersom væsken ikke helles, men fordeles jevnt over kaliumkarbonatet. Fortrinnsvis blir væsken sprayet på kaliumkarbonatet for den beste berøring.

Den tid som anvendes for å tilsette væsken, er den tid som er nødvendig for å bevirke grundig berøring av væsken og kaliumkarbonatet. Væsketilsetningstiden kan imidlertid variere med volumet av væske og masse av kaliumkarbonat som anvendes. For eksempel, ved fremstilling av inntil 45,4 kg katalysatorbærer er væsketilsetningstider på inntil ca. 1 h tilstrekkelig, fortrinnsvis i området 3-15 min. Aller helst blir tider i området 3-6 min anvendt for den beste blanding og berøring.

Videre foretrekkes hurtigere tilsetningstider slik at hele væsken og kaliumkarbonatet kan kontaktes nær sagt samtidig og således danne en bedre, mer varig katalysatorbærer.

Etter at væsken er satt til kaliumkarbonatet, er ytterligere blanding eller sammenarbeiding ikke nødvendig, men fortrinnsvis finner noen ytterligere blanding sted. Nok en gang kan den ytterligere blandetid variere med mengden av kaliumkarbonat og væske som kombineres. Generelt, når man fremstiller inntil 45,4 kg bærer, kan sammenarbeidingstiden etter at all væsken er tilsatt, være inntil 1 h og ligger fortrinnsvis i området fra 10 min til 1 h. Aller helst er den ytterligere blandetid i området 10-40 min for å sikre at kaliumkarbonatreaksjonen med vann er fullstendig for gode ekstruderingshastigheter og for å gi et konsekvent forhold mellom ønskede og uønskede isomerprodukter.

Skjønt ytterligere blandetid foretrekkes, er hele den ytterligere blandetid vanligvis ikke ansett som aktiv blandetid. Som definert i denne beskrivelse er blandetiden berøringstiden mellom væske og kaliumkarbonat, dvs. oppholdstiden i blandeapparatet. Aktiv blandetid er den blandetid uttrykt som prosent, hvor blandeapparatet eller sammenarbeidingsapparatet, dvs. en sandblandemaskin faktisk er i drift. Vanligvis blir væsken/kaliumkarbonatet aktivt blandet i 1-50% av tiden, fortrinnsvis 1-40% av den samlede blandetid. Fortrinnsvis blir væske/kaliumkarbonatet aktivt blandet i 5-20% av tiden for god væske/faststoff-berøring og for opprettholdelse av kaliumkarbonatpartiklenes integritet.

Temperaturen i væsken og den nylig dannede tykke pasta i løpet av væsketilsetningen og den etterfølgende blanding blir generelt holdt på eller under værelsestemperatur og ligger fortrinnsvis i området 0-10°C. Aller helst ligger temperaturen i løpet av blandingen i området 0-5°C. Høye temperaturer kan bevirke øket oppløsning av kaliumkarbonatet, hvilket kan bevirke at det tørkede ekstrudat er mindre porøst og følgelig mindre egnet som katalysatorbærer. Lavere temperaturer, dvs.

under vannets frysepunkt, kan bevirke stivning av den tykke pasta.

Etter væsketilsetning og sammenarbeiding av vann/kaliumkarbonat kan pastaen eventuelt eldnes. Generelt gir ikke eldningstider større enn 24 h noen ytterligere fordeler. Fortrinnsvis blir pastaen eldnet i tidsrom som ligger i området 0-8 h og fortrinnsvis i tidsrom i området 0-2 h. Lengre eldningstider er tilbøyelige til å forbedre ekstruderingshastighetene, men lange eldningstider er også tilbøyelige til å redusere produksjonshastigheten og kan være uøkonomiske.

Når den tykke pasta av væske/kaliumkarbonat er fremstilt, dvs. sammenarbeidet og om ønskelig eldnet, er den tykke pasta klar for ekstrudering. Pastaen kan formes til et ekstrudat ved bruk av en ekstruder. Ekstrudatet kan ha en hvilken som helst diameter, men for den beste katalytiske aktivitet og lett håndtering og bearbeiding har ekstrudatet en diameter på 1,6-6,4 mm. Ekstrudater med større eller mindre diameter kan fremstilles avhengig av den ønskede bruk av det resulterende ekstrudat. Etter at ekstrudatet passerer gjennom ekstruderdysen, kan ekstrudatet kappes til ensartede lengder om ønskelig. Ensartede lengder er imidlertid ikke alltid nødvendige, slik at ekstrudatet kan tillates å brytes opp av seg selv til hvilke som helst lengder. Dersom ekstrudatet tillates å brytes opp av seg selv, vil det vanligvis ha en lengde på 2-7 ganger diameteren. Vanligvis tillates ekstrudatet å brytes opp av seg selv for enkel fremstilling og av økonomiske grunner.

For å fremstille en katalysatorbærer som kan være lettere å impregnere med et fritt alkalimetall, bør ekstruderens sylindertemperatur reguleres nøye. Generelt er ekstruder-sylindertemperaturer i området 0-60°C akseptable, skjønt temperaturområdet kan variere basert på den etterfølgende tørkeprosess. Dersom ekstrudatet skal vakuumtørkes, for eksempel, foretrekkes ekstrudersylindertemperaturer i området 10-30°C, og helst blir der anvendt temperaturer i området 20-30°C. Hvis en konveksjonstørkeprosess skal anvendes, ligger

ekstrudersylindertemperaturene fortrinnsvis i området 20-60°C og helst i området 20-50°C. Lavere temperaturer fører vanligvis til lettere alkalimetallimpregnering. Høyere temperaturer kan hindre impregnering med fritt alkalimetall.

Ekstruderingshastigheten, uttrykt som massen av ekstrudat produsert pr. tidsenhet, dvs. kg pr. min, avhenger av mange faktorer som f.eks. det spesielle utstyr som anvendes, vannmengde, blandetid, ekstruderens skruehastighet og/eller eldningstiden. En høyere skruehastighet (uttrykt som omdreining pr. min) vil for eksempel øke ekstruderingshastigheten. Dersom omdreiningstallet for skruen er for høyt eller for lavt, kan imidlertid ekstruderen bli tilstoppet. Det er derfor ønskelig å øke omdreiningstallet for skruen, men ikke på bekostning av tilstopping av ekstruderen og/eller fremstilling av et dårlig ekstrudat. Når man anvender en ekstruder med en stor, enkel skrue, som f.eks. en 2¼-toms Bonnot enkeltskrue-ekstruder, ligger omdreiningshastigheten for ekstruderen fortrinnsvis i området fra 20-100 omdr./min, fortrinnsvis i området fra 30-80 omdr./min. Aller helst, av de grunner som er angitt ovenfor, ligger omdreiningstallet for ekstruderens skrue, når man anvender en stor enkeltskrue-ekstruder, i området 45-70 omdr./min.

Når ekstrudatet er dannet, kan det tørkes og kalsineres på en hvilken som helst måte som er kjent i faget. Eksempler på slike tørkemetoder omfatter, men er ikke begrenset til statisk tørking, mikrobølgetørking, frysetørking, vakuumbørking og/eller konveksjonstørking. For lett bruk og lett tilgjengelighet er vakuumbørking og/eller konveksjonstørking de foretrukne tørkemetoder.

Dersom vakuumbørking av ekstrudatet anvendes, ligger tørketemperaturene generelt i området 145-170°C og fortrinnsvis i området 145-165°C. Aller helst benyttes temperaturer i området 145-160°C for å opprettholde bærerens integritet. Høyere tørketemperaturer kan bevirke oppbrytning av ekstrudatpartiklene og derfor uakseptable findelte materialer, og lavere

temperaturer kan føre til ineffektiv fjerning av fuktighet. Generelt anses vakuumtørkeprosessen fullstendig når fuktighetsinnholdet av ekstrudatet ligger innenfor området 0-3 vektprosent vann regnet på den samlede vekt av ekstrudatet og fortrinnsvis innen området 0-2 vektprosent vann. Aller helst er det endelige fuktighetsinnhold innen området 0-1 vektprosent vann for å lette impregneringen med fritt alkalimetall. Et for stort resterende fuktighetsinnhold gjør den etterfølgende kalsinering vanskeligere og kan hindre den etterfølgende impregnering med fritt alkalimetall.

Dersom konveksjonstørking av ekstrudatet anvendes, blir der generelt benyttet tørketemperaturer som ligger i området 100-260°C, og fortrinnsvis blir temperaturer i området 120-230°C benyttet. Aller helst blir temperaturer i området 145-205°C benyttet for å opprettholde integriteten av bæreren såvel som av de grunner som gjelder for vakuumtørking. Generelt anses konveksjonstørkeprosessen å være fullstendig når ekstrudatets fuktighetsinnhold ligger i området 0-10 vektprosent vann regnet på den samlede vekt av ekstrudatet og fortrinnsvis i området 0-6 vektprosent vann. Aller helst er det endelige fuktighetsinnhold i området 0-3 vektprosent vann for å lette impregneringen med fritt alkalimetall. Da tørking er mer økonomisk enn det etterfølgende kalsineringstrinn, blir fortrinnsvis så meget vann som mulig fjernet i løpet av tørkettrinnet.

Bæreren blir fortrinnsvis konveksjonstørket. Konveksjonstørking er mer økonomisk enn vakuumtørking. Viktigere er det imidlertid at overflaten av en konveksjonstørket bærer er forskjellig fra en vakuumtørket bærer. En konveksjonstørket bærer har flere store porer som trenger gjennom den tykke vegg eller skall av kaliumkarbonatetekstrudatet på kanten av ekstrudatet. Et vakuumtørket ekstrudat har langt færre porer. Etter det etterfølgende kalsineringstrinn synes skallet for den konveksjonstørkede ekstruderte bærer å forsvinne, og indre og ytre kaliumkarbonatpartikler er nesten ikke til å skjelve fra hverandre, og overflaten fremstår som grov i likhet med tørket skum. Skallet av en vakuumtørket ekstrudert bærer etter

kalsinering forblir tykt og tydelig, overflaten er glatt, bortsett fra dype sprekker og furer hvor de få porer opprinnelig var synlige. Denne forskjell i overflaten virker inn på lettheten av impregnering med fritt alkalimetall. En konveksjonstørket bærer kan lettere impregneres enn en vakuumtørket bærer.

Tørkeatmosfæren kan være en hvilken som helst type atmosfære. For letthets skyld og av økonomiske grunner er den foretrukne tørkeomgivelse luft.

Etter at ekstrudatet har tørket, blir det kalsinert for å fjerne eventuelt resterende vann. Kalsineringen, på samme måte som tørkingen, kan utføres i en hvilken som helst atmosfære. For letthets skyld og av økonomiske grunner er luft den foretrukne atmosfære. Dersom tørkingen eller kalsineringen utføres i en inert atmosfære og bæreren opprettholdes og lagres i en inert atmosfære, kan imidlertid mengden av oksygen som føres med inn i trinnet med impregnering med fritt alkalimetall reduseres, hvilket gjør impregneringen med fritt alkalimetall lettere og mer effektiv. En annen valgfri metode for å redusere til et minimum utsettelsen for luft, og av økonomiske grunner, er å utføre tørke- og kalsineringsprosessene i samme apparat, dvs. samme ovn, varmeapparat eller tørkeapparat.

Kalsineringstemperaturer og -tider er avhengige av hverandre. For eksempel krever høyere temperaturer kortere kalsinerings-tider, og lavere kalsineringstemperaturer krever lengre oppvarmingstider. Av økonomiske grunner foretrekkes lavere temperaturer og korte kalsineringstider når det er mulig. Vanligvis anvendes temperaturer i området 200-400°C for kalsinering og fortrinnsvis blir temperaturer i området 230-350°C benyttet. Aller helst, av økonomiske grunner, blir temperaturer i området 250-350°C benyttet. Kalsineringstiden kan være en hvilken som helst tid som er nødvendig for å fjerne stort sett alt vannet i bæreren. Generelt er kalsineringstider på inntil 5 h tilstrekkelige, fortrinnsvis anvendes tider i

området fra 5 min til 3 h. Aller helst anvendes tider i området fra 15 min til 3 h.

Kaliumkarbonatbæreren kan inneholde ytterligere komponenter som ikke virker ugunstig inn på ekstruderingsprosessen eller de etterfølgende tørke- eller kalsineringstrinn. For eksempel kan pigmenter, farger, bearbeidingsmidler, inerte fyllstoffer og/eller bindemidler tilsettes. Grafitt eller en hvilken som helst form for en karbonholdig forbindelse bør ikke settes til bæreren før kalsinering med mindre den fjernes fullstendig under kalsineringen, da en karbonholdig forbindelse kan ha skadelige virkninger på katalysatorsystemet. Katalysatorsystemet hvor bæreren inneholder en karbonholdig forbindelse kan f.eks. sprekke opp og/eller desintegre i løpet av dimerisasjonsprosessen på grunn av dannelse av karbon/alkali-metall-innskuddsforbindelser.

Katalysatorer og promotorer

Katalysatorsystemer som anvendes til utførelse av oppfinnelsen omfatter en av de kaliumkarbonatbærere som er beskrevet ovenfor, minst én frittalkalimetall-katalysator og valgfritt en eller flere av de følgende ytterligere promotorer:

- en karbonholdig forbindelse
- fritt kobber
- fritt kobolt
- findelt rustfritt stål
- findelt glass, og
- blandinger av to eller flere derav.

Det skal imidlertid forstås at katalysatorsystemene ifølge oppfinnelsen kan inneholde ytterligere komponenter som ikke virker ugunstig inn på katalysatorens ytelse, som f.eks. pigmenter, farger, bearbeidingsmidler, inerte fyllstoffer, bindemidler og lignende.

De alkalimetaller som anses å ligge innenfor oppfinnelsens omfang omfatter litium, natrium, kalium, rubidium og cesium og blandinger derav. Skjønt andelen av alkalimetall kombinert med kaliumkarbonatbæreren kan variere betraktelig, vil der i alminnelighet anvendes minst 1 vektprosent alkalimetall, regnet på den samlede vekt av den kalsinerte bærer. Generelt vil der anvendes 1-20 vektprosent alkalimetall, idet 2-15 vektprosent foretrekkes. En alkalimetallmengde på 3-10 vektprosent, regnet på den samlede vekt av kalsinert bærer, er mest foretrukket for den mest effektive anvendelse av reagenser, høy katalysatoraktivitet og selektivitet, og letthet ved katalysatorfremstilling. Kalium er det foretrukne frie alkalimetall på grunn av at det er lett tilgjengelig samt har god katalytisk aktivitet og selektivitet, samt er lett og sikkert å håndtere.

Noe fritt natrium kan imidlertid kombineres med kaliumet. Tilsetningen av natrium til kalium kan være gunstig, fordi impregneringstemperaturen for fritt alkalimetall kan senkes. For eksempel, en blanding på inntil 25 vektprosent natrium/-75 vektprosent kalium skader ikke selektiviteten eller aktiviteten, men mer enn 25 vektprosent natrium kan virke ugunstig inn på katalysatorsystemet. Dersom en natrium/kaliumblanding anvendes for impregnering av bæreren, vil blandingen fortrinnsvis omfatte fra 0,01 til 10 vektprosent natrium, idet resten er kalium, for de mest gunstige virkninger.

Andelen av eventuell promotor på kaliumkarbonatbæreren kan variere betydelig, men generelt vil minst 1 vektprosent av den eventuelle promotor anvendes, regnet på den samlede vekt av behandlet bærer. Vanligvis, dersom promotoren er fritt kobolt eller findelt glass, vil ikke mer enn 50 vektprosent anvendes. Med fritt kobber blir vanligvis ikke mer enn 30 vektprosent anvendt, og vanligvis ikke mer enn 80 vektprosent findelt rustfritt stål vil bli anvendt, alt regnet på den samlede vekt av den behandlede bærer som anvendes.

Den generelle fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorsystemene ifølge oppfinnelsen etter kalsinering av bæreren

omfatter å varme opp kaliumkarbonatbæreren til en temperatur i området 80-350°C, fortrinnsvis litt høyere enn smeltepunktet for det spesielle alkalimetall som anvendes, å avkjøle den partikkelformede bærer og deretter å bringe den partikkelformede bærer i berøring med minst ett fritt alkalimetall i en tørr, oksygenfri atmosfære som f.eks. N₂, Ar eller lignende, ved en temperatur som er tilstrekkelig til å bevirke at alkalimetallet smelter. Berøringen, som utføres i en oksygenfri atmosfære, utføres fortrinnsvis med egnet omrøring for å sikre jevn fordeling. Egnede temperaturer for berøringstrinnet varierer med det spesielle alkalimetall som anvendes. For eksempel, med fritt kalium foretrekkes temperaturer i området 80-100°C, mens med fritt natrium er temperaturer i området 100-140°C foretrukket.

Mens den alkalimetallbehandlede bærer opprettholdes på eller høyere enn smeltepunktet for det spesielle alkalimetall som anvendes, i en oksygenfri atmosfære, kan én eller flere hvilke som helst ønskede promotorer som f.eks. findelt, rustfritt stål eller fritt kobber, gradvis tilsettes mens den behandlede katalysator omrøres kontinuerlig. For eksempel, med kalium anvendes temperaturer i området 80-100°C. Katalysatorsystemet er deretter klart til å mates til reaktoren.

Før katalysatorsystemet mates til reaktoren, kan det valgfritt blandes med en inert substans for å fortynne katalysatorsystemet og redusere hastigheten av alkendimerisasjonen. En hvilken som helst inert substans som har liten eller ingen katalytisk aktivitet i en alkendimerisasjonsreaksjon, kan anvendes. Et eksempel på en slik inert substans er glassperler. Et annet eksempel er kaliumkarbonatekstrudater uten noe alkalimetall.

Som antydnet ved variasjonen av bærere, alkalimetallkomponenter og promotorer som ligger innenfor oppfinnelsen omfang, er en rekke katalysatorkombinasjoner mulige. En hvilken som helst kombinasjon av alkalimetallet og valgfrie promotorer som er angitt, kan bæres på den alkalimetallkarbonatbærer som er

angitt. Noen mulige kombinasjoner er beskrevet i detalj i de eksempler som følger. Kombinasjonen av bærer, alkalimetall og én eller flere promotorer som man velger å anvende, avhenger av en rekke forskjellige variabler som f.eks. reaktorutforming, reaksjonstemperatur og -trykk, det alkenmatningsmateriale som anvendes, tilførselshastigheten av alkenmatningsmaterialet og de omsetninger som ønskes.

Reaktanter

Reaktanter som er anvendelige til bruk i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er alkenske forbindelser som kan (a) selvreagere, dvs. dimerisere, for å gi nyttige produkter, f.eks. selvreaksjon av propylen gir 4-metyl-1-penten og/eller (b) alkenske forbindelser som kan reagere med andre alkenske forbindelser, dvs. ko-dimerisere, for å gi nyttige produkter, f.eks. ko-dimerisasjon av etylen pluss propylen gir 1-penten, ko-dimerisasjon av etylen og 1-buten gir 3-metyl-1-penten osv. Uttrykket "dimerisasjon", slik det her anvendes, er beregnet på å omfatte både selvreaksjon og "ko-dimerisasjon", som angitt ovenfor.

Egnede dimeriserbare alkenske forbindelser er de forbindelser som har 3-30 karbonatomer og har minst én alkensk dobbeltbinding og minst ett allylisk hydrogenatom, dvs. minst ett hydrogenatom festet til et karbon som slutter opp til et dobbeltbundet karbonatom. Eksempler på slike forbindelser omfatter, men er ikke begrenset til, acykliske og cykliske alkener, som f.eks. propylen, 1-buten, 2-buten, isobutylen, 1-penten, 2-penten, 1-heksen, 2-heksen, 3-heksen, 1-hepten, 2-hepten, 3-hepten, de fire normal-oktener, de fire normal-nonener osv., 3-metyl-1-buten, 2-metyl-2-buten, 3-metyl-1-penten, 3-metyl-2-penten, 4-metyl-1-penten, 4-metyl-2-penten, tetrametyletylen og lignende, cyklopenten, cykloheksen, metylcyklopenten, metylcykloheksen og lignende og blandinger av to eller flere derav.

Egnede ko-dimeriserbare alkenske forbindelser er de forbindelser som har 2-30 karbonatomer, innbefattet alle de forbindelser som er påtenkt innenfor omfanget "dimeriserbare" alkenske forbindelser som angitt ovenfor. Dessuten er alkenske forbindelser som ikke har minst ett allylisk hydrogenatom også inkludert innenfor omfanget ko-dimeriserbare alkener. Eksempler på slike forbindelser foruten de som er angitt ovenfor, omfatter, men er ikke begrenset til, etylen, 3,3-dimetyl-1-buten, ditertiærbutyletylen og lignende og blandinger av hvilke som helst to eller flere derav.

Forbindelsene som er angitt ovenfor som dimeriserbare alkenske forbindelser kan gjennomgå både selvreaksjon, dvs. dimerisasjon, og kryssreaksjon, dvs. ko-dimerisasjon, med andre medlemmer av den samme gruppe eller med de forbindelser som er angitt som ko-dimeriserbare. De ko-dimeriserbare forbindelser som ikke har minst ett allylisk hydrogen, kan være i stand til å gjennomgå isomerisasjon for dannelselse av et alken som har et allylisk hydrogen under de reaksjonsbetingelser som anvendes. Dersom slik isomerisasjon ikke er mulig, må de ikke-isomerbare ko-dimeriserbare forbindelser som ikke har minst ett allylisk hydrogen, bringes i berøring med minst én av de "dimeriserbare" forbindelser for å lette den ønskede ko-dimerisasjonsreaksjon. Med andre ord, de ko-dimeriserbare forbindelser som ikke har minst ett allylisk hydrogenatom og ikke er i stand til å gjennomgå isomerisasjon for fremstilling av et alken som har minst ett allylisk hydrogen, er derfor ikke i stand til å reagere med seg selv under de reaksjonsbetingelser som anvendes for dimerisasjonsreaksjonen.

Reaksjonsbetingelser

Dimerisasjonsreaksjonen ifølge oppfinnelsen kan utføres ved bruk av enten satsvis eller kontinuerlig type drift, skjønt katalysatorene ifølge oppfinnelsen er spesielt godt egnet til kontinuerlig drift i fast skikt. Egnede utstyr, som f.eks. autoklaver, rørreaktorer og lignende, slik det er velkjent i faget, kan benyttes. Ingen spesielle konstruksjonsmaterialer

er nødvendige, slik at stål, rustfritt stål, glassförede reaktorer eller lignende kan anvendes.

Reaksjonstemperaturen kan variere avhengig av katalysatoren og de matningsmaterialer som anvendes. Typisk er et temperatur-område på 50-250°C egnet. Temperaturer på 80-200°C foretrekkes, med et område på 120-170°C spesielt foretrukket, fordi optimale reaksjonshastigheter oppnås med dannelse av et minimum av biprodukter.

Dimerisasjonsreaksjonen kan utføres ved at de dimeriserbare alkener bringes i berøring med katalysator i væskefasen eller gassfasen, avhengig av strukturen og molekylvekten av alkenet samt den reaksjonstemperatur og -trykk som anvendes. Trykket i dimerisasjonsreaksjonen kan variere innen vide grenser.

Generelt begunstiger høye trykk reaksjonsforløpet. Således er trykk fra atmosfæretrykk på inntil 69 MPa og høyere, egnet. Fortrinnsvis anvendes trykk på 0,69-34,5 MPa, idet trykk på 3,4-13,8 MPa er mest foretrukket for å oppnå en god balanse mellom reaksjonshastighet og minimalisering av utstyr- og driftskostnader som svært høye reaksjonstrykk nødvendiggjør.

Dersom reaksjonen utføres i væskefasen, kan oppløsningsmidler eller fortynningsmidler for reaktantene anvendes. Mettede, alifatiske hydrokarboner, f.eks. pentan, heksan, cykloheksan, dodekan, og aromatiske forbindelser, fortrinnsvis de som er uten et alfa-hydrogen (som vil kunne gjennomgå alkylering under reaksjonsbetingelsene) såsom benzen og klorbenzen, er egnet. Dersom reaksjonen utføres i gassfasen, kan fortynningsmidler såsom alifatiske hydrokarboner, f.eks. metan, etan og/eller stort sett inertgasser, f.eks. nitrogen og argon, foreligge.

Berøringstiden som er nødvendig for dimerisasjonsreaksjonen avhenger av flere faktorer, som f.eks. aktiviteten av katalysatoren, temperaturen, trykket og strukturen av de reaktanter som anvendes, nivået av omsetning som ønskes, og lignende. Lengden av tiden under hvilken de dimeriserbare, alkenske forbindelser bringes i berøring med katalysatoren, kan variere passende

mellom 0,1 sek og 24 timer, skjønt kortere og lengre berørings-tider kan anvendes. Fortrinnsvis anvendes tider fra 1 min til 5 timer. Når reaksjonen utføres på kontinuerlig måte, er det bekvemt å uttrykke berøringstiden mellom reaktant og katalysator ved hjelp av romhastigheten pr. time (WHSV, weight hourly space velocity), dvs. forholdet mellom vekten av reaktant som kommer i berøring med en gitt vekt katalysator pr. tidsenhet. Således vil et WHSV på 0,1-40 anvendes. Et WHSV på 1-30 foretrekkes, mens 1-20 WHSV er mest foretrukket for optimal katalysatorproduktivitet.

Produkter

De alkenske produkter ifølge oppfinnelsen har en etablert anvendelighet i en rekke forskjellige formål, f.eks. som monomerer til bruk i fremstillingen av homopolymerer, kopolymerer, terpolymerer, f.eks. som den tredje komponent i etylen/propylen-terpolymerer som er nyttige som syntetiske elastomerer og lignende.

En videre forståelse av den foreliggende oppfinnelse og dens fordeler skal gis under henvisning til de følgende eksempler.

EKSEMPLER

Eksempel 1

A) Fremstilling av katalysatorbærere med vann og alkohol

9,1 kg kaliumkarbonat (K_2CO_3) (JT Baker, ACS reagenskvalitet) ble satt til et stort blande/sammenarbeidings-apparat (mix-muller) av typen Lancaster. Mengden av vann som ble satt til ble justert i betraktning av fuktigheten i K_2CO_3 slik at den endelige blanding hadde 0,24 g H_2O /1 g K_2CO_3 . Vannet ble jevnt satt til blande/sammenarbeidings-apparatet over et tidsrom på 3 min. Deretter ble n-propanol (C_3OH_8) (JT Baker, ACS reagenskvalitet) satt til apparatet på en jevn måte over et tidsrom på 5 min slik at den endelige blanding hadde 0,16 g C_3OH_8 /1 g

K_2CO_3 . Blandingen av K_2CO_3 , vann og alkohol ble sammenblandet i 12 min og deretter ble der påbegynt en cyklus på 4,5 min med ingen blanding (stillestående tid) og 0,5 min blanding som ble fortsatt i 35 min deretter.

Pastaen ble matet til en $2\frac{1}{4}$ -toms Bonnot enkeltskrueekstruder med en sylindertemperatur på $30^\circ C$. Ekstrudatet hadde en diameter på 3,2 mm. Ekstrudatet ble vakuumtørket ved $157^\circ C$ over natten. Det tørkede ekstrudat ble kalsinert ved $270^\circ C$ i 3 h under luft for dannelse av en bærer.

For impregnering ble kalium varmet opp til $75^\circ C$, og bæreren ble varmet opp til $100^\circ C$ under en inert atmosfære. Kalium ble satt til bæreren med god omrøring. Kaliumimpregnering eller -innlemmelse bestod av 8 vektprosent, regnet på vekten av den kalsinerte bærer.

B) Fremstilling av katalysator med kun vann

Fremgangsmåten for fremstilling av katalysator med vann og alkohol ble fulgt nøyaktig, bortsett fra to variasjoner. Blandingen av vann/ K_2CO_3 omfattet 0,27 g H_2O /1 g K_2CO_3 . For det annet ble ikke noe alkohol (n-propanol) satt til blandingen.

C) Dimerisasjonsreaksjon

Dimerisasjonen av propylen ble utført i en dampoppvarmet rørreaktor av 316 rustfritt stål (1,27 x 50,8 cm). Katalysatorsystemet (50 g) ble lastet inn i reaktoren. Innholdet av rørreaktoren ble varmet opp til en reaksjonstemperatur på ca. $160^\circ C$ ved ca. 11,04 MPa, og propylen ble pumpet inn i reaktoren med en romhastighet regnet på vekt på 1,2. Etter ca. 1,5 h reaksjonstid og for hver time deretter i de etterfølgende 6 h ble en prøve samlet opp og analysert ved gass/væske-kromatografi (glc) fra hvert forsøk. Disse forsøk ble utført med hver type katalysator. De oppsummerte resultater viser den midlere analyse av den siste dimerisasjonsprøve tatt fra hvert av de tre forsøk (se tabell I).

Dataene viser at der er ingen betydelig forskjell i dimeriseringsresultater mellom de to typer utførelsesformer for fremstilling av katalysatorbærer. Men bruken av alkohol krever ytterligere håndtering av oppløsningsmiddel og gjenvinningsutstyr såvel som betydelige sikkerhetsforanstaltninger.

TABELL I

	<u>Propylenom-</u> <u>setning, %</u>	<u>Selektivitet</u> <u>for 4MP1, %</u>	<u>4MP1/</u> <u>4MP2</u>
Ekstrudert bærer fremstilt med vann og alkohol	19,8	87,2	16
Ekstrudert bærer fremstilt med kun vann	20,3	87,5	17

Følgelig er en katalysatorbærer ekstrudert ved bruk av kun vann som oppløsningsmiddel langt mer å foretrekke av økonomiske såvel som sikkerhetsmessige grunner.

Eksempel II

Katalysatorbærer ble fremstilt ved tilsetning av forskjellige mengder alkalimetallkarbonat til et lite apparat for blanding/sammenarbeiding. Natriumkarbonat (Fisher, reagenskvalitet) og cesiumkarbonat (Henley Chemicals, teknisk kvalitet) ble utprøvet. Natriumkarbonat (Na_2CO_3) har en oppløselighet i kaldt vann på 7,1 g Na_2CO_3 /100 g H_2O . Cesiumkarbonat (Cs_2CO_3) har en oppløselighet i kaldt vann på 260,5 g Cs_2CO_3 /100 g H_2O . Kaliumkarbonat har en oppløselighet i kaldt vann på 112 g K_2CO_3 /100 g H_2O .

Pastaen ble matet til en "BB-Gun Bonnot" enkeltskrueekstruder med en sylindertemperatur på 30°C gjennom en dyse av rustfritt stål med 4 hull på 3,2 mm i diameter. Ekstrudatet ble tørket i en konveksjon- eller vakuumovn over natten. Det tørkede

ekstrudat ble kalsinert ved 343°C under luft i 30 min for dannelse av en bærer.

Resultatene av ekstruderingene er vist i tabell II.

TABELL II

For- søk	Alkali- metall- karbonat (X ₂ CO ₃)	gH ₂ O/ gX ₂ CO ₃	Ekstruder- barhet	Tørkeprosess	Tørket knuse- styrke, kg	Kalsinert knuse- styrke, kg	Bemerkninger
201	Na ₂ CO ₃	0,28	ja	konveksjon	1,95	1,78	ekstruderte ganske bra, men grove ekstrudater
202	Na ₂ CO ₃	0,30	ja	konveksjon	2,44	1,48	ekstruderte ganske bra, men grove ekstrudater
203	Cs ₂ CO ₃	0,26	nei, for våt	--	--	--	førte til en sirupsliknende væske
204	Cs ₂ CO ₃	0,11	nei, for tørr	--	--	--	--
205	Cs ₂ CO ₃	0,14	ja, våt	konveksjon*	--	--	smeltet i konveksjonsovn
206	Cs ₂ CO ₃	0,11	nei, for tørr	--	--	--	--
207	Cs ₂ CO ₃	0,14	ja	vakuum	3,52	3,64	ekstrudatet var vått og klebrig
208	Cs ₂ CO ₃	0,12	nei, for tørr	--	--	--	--
209	Cs ₂ CO ₃	0,13	nei, for tørr	--	--	--	--
210	Cs ₂ CO ₃	0,13	ja	vakuum	2,12	--	ca. halvparten av matningsmaterialet dannet ekstrudater

*Tørket ved 176°C, i 2 timer

301056

Dataene i tabell II viser at natriumkarbonat og cesiumkarbonat kan ekstruderes fra en pasta basert bare på vann. Natriumkarbonatekstrudatene er imidlertid kaliumkarbonatekstrudatene underlegne (se eksempel IV) fordi natriumkarbonatekstrudatene har et grovt ytre og har forholdsvis lave knusestyrker. Cesiumkarbonatekstrudater har akseptable knusestyrker sammenlignet med kaliumkarbonatekstrudater, men cesiumkarbonat og vann er vanskelig å ekstrudere og det resulterende ekstrudat kan ikke vakuumtørkes.

Eksempel III

Katalysatorbærer ble fremstilt ved tilsetning av 9,1 kg kaliumkarbonat (JT Baker, ACS reagenskvalitet) til et stort blande/sammenarbeidingsapparat av typen Lancaster. Mengden vann som ble tilsatt ble justert for å ta i betraktning fuktighetsinnholdet i K_2CO_3 , slik at den endelige blanding hadde 0,26 g H_2O/g K_2CO_3 . Vannet som hadde en temperatur på $4^{\circ}C$ ble jevnt tilsatt apparatet i løpet av 6 min. Den samlede oppholdstid for K_2CO_3 og vann i apparatet var 20 min etter fullførelse av vanntilsetningen.

Pastaen ble matet til en $2\frac{1}{4}$ -toms Bonnot enkeltskrueekstruder med en sylindertemperatur på $30^{\circ}C$ gjennom en dyse av rustfritt stål med 48 hull med en diameter på 3,2 mm. Ekstrudatet ble tørket i en konveksjonsovn ved $177^{\circ}C$ under luft i 3 h. Det tørkede ekstrudat ble kalsinert ved $343^{\circ}C$ under luft i 30 min for dannelsen av en bærer.

Katalysatorer med forskjellige mengder fritt natrium og fritt kalium ble fremstilt ved veining av fast natrium og kalium og deretter smelting av disse sammen.

For impregnering ble fritt alkalimetall varmet opp til $75^{\circ}C$ og bæreren ble varmet opp til $100^{\circ}C$ under en inert atmosfære. Det smeltede frie alkalimetall ble satt til bæreren med god blanding. Impregnering eller lasting av ett eller flere frie

alkalimetaller bestod av 4 vektprosent regnet på vekten av den kalsinerte bærer.

Dimerisasjonen av propylen ble utført i en vanndampoppvarmet rørreaktor av 316 rustfritt stål (1,27 cm x 50,8 cm). Katalysatorsystemet (40 g) ble lastet inn i reaktoren og var avgrenset ovenfor og nedenfor ved en samlet mengde på 10 g glassperler. Innholdet av rørreaktoren ble varmet opp til en reaksjonstemperatur på 150°C ved 11,04 MPa og propylen ble pumpet inn i reaktoren med en romhastighet regnet på vekt på 3,75. Etter ca. 1,5 timers reaksjonstid og for hver time deretter i de følgende 10 timer ble en prøve tatt og analysert ved gass/væskerkromatografi (glc). Tre forsøk ble utført med hver type katalysator. De oppsummerte resultater angir den midlere analyse av den siste dimerisasjonsprøve som ble tatt fra hvert av de tre forsøk (se tabell III).

TABELL III

<u>Forsøk</u>	<u>% Na*</u>	<u>% K*</u>	<u>4MP1/4MP2</u>
301	0	100	45
302	10	90	45
303	15	85	37
304	20	80	38
305	25	75	35

*vektprosent regnet på den samlede vekt av Na/K-blanding

Forholdet mellom 4MP1 (4-metylpenten-1) og 4MP2 (4-metylpenten-2) er kritisk fordi 4MP2 er uønsket og er meget vanskelig å separere fra 4MP1. Dataene ble oppnådd fra de grafiske fremstillinger av forholdet plottet mot selektivitet. Ved sammenligning av ytelsen ved lik selektivitet og omsetning kan en rimelig sammenligning av virkningene gis. En selektivitet på ca. 90% 4MP1 ble brukt fordi dette var en midlere selektivitet.

Dataene viser at ved 10% Na/90% K (forsøk 302) var der ikke noe tap av selektivitet sammenlignet med rent kalium (forsøk 301). Skjønt man ikke ønsker å binde seg til noen teori, er dette sannsynligvis forårsaket av utvekslingen av natrium av det frie alkalimetall med kaliumioner fra kaliumkarbonatbæreren, hvilket produserte ytterligere kalium og dannet natriumioner. Ved høyere natriumnivåer er denne utveksling av natrium med kalium sannsynligvis langt mindre effektiv.

Eksempel IV

Det følgende eksempel beskriver screeningsprosessen for den variable (parameter) for å bestemme de dominerende variable (parameter) faktorer og optimaliseringsprosessen av de dominerende faktorer for fremstillingsmetoden for katalysatorbæreren. Med mindre noe annet er spesielt angitt, ble katalysatorbæreren fremstilt som følger.

34 kg kaliumkarbonat (K_2CO_3) (JT Baker, ACS-reagenskvalitet) ble satt til et stort blande/sammenarbeidings-apparat (mix-muller) av typen Lancaster. Mengden av vann som ble tilsatt ble justert for å ta hensyn til fuktigheten i K_2CO_3 , slik at den endelige blanding hadde fra 0,24 g H_2O til 0,28 g H_2O pr. g K_2CO_3 . Vannet ble tilsatt jevnt, dvs. sprayet på blande/sammenarbeidings-apparatet med en hastighet på 1,2 kg H_2O /min. Vanntilsetningstemperaturen varierte fra $0^{\circ}C$, dvs. isvann, til $20^{\circ}C$ i løpet av screeningprosessen og fra $0^{\circ}C$, dvs. isvann, til $4^{\circ}C$ i løpet av optimaliseringsprosessen. Blandetiden lå i området 20-60 min.

Pastaen ble matet til en $2\frac{1}{4}$ -toms Bonnot enkeltskrueekstruder. Ekstrudatet ble vakuum- eller konveksjonstørket og deretter kalsinert under luft for dannelsen av en bærer.

Tabellene IV og V gir parametrene og områdene, der hvor dette er aktuelt, for screening av den variable (parameter) (tabell IV) og optimaliseringsanalyser (tabell V).

TABELL IV

<u>Parameter</u>	<u>Eksperimentelle konstruksjonsgrenser</u>	
	<u>Lav</u>	<u>Høy</u>
Forholdet mellom vann og kaliumkarbonat (tørt)	0,25	0,27
"Mix-muller"-apparatets valsehøyde over pannen (cm)	0,63	2,54
Tilsetningstemperaturen for vannet, °C	0	20
Blandetid etter tilsetning av vann (min)	20	60
% agitasjon i løpet av blandeoperasjonen	10	100
Tildekning av fremstilt pasta	nei	ja
Eldning etter blanding (min)	0	120
Dyseavkjøling	nei	ja
Hastighet av 2¼-toms Bonnot ekstruderskrue, omdr./min	40	60
Kjølemiddeltemp., ekstrudersylinder (°C)	30	50
K-Tron modell 7821 mekanisk innmatningsapparat, 35 avlesning i % på instrumentets telleslave		55

<u>Konstanter</u>	<u>Verdi</u>
Størrrelse av sats (1)	34 kg K ₂ CO ₃
Vanntilførselhastighet	1,2 kg/min
Dysehull (2)	48 hull med diam. på 3,1 mm
Dysetykkelse	6,3 mm
Konveksjonovnstemperatur	177°C
Konveksjonstørketid (3)	3 timer
Kalsineringstemperatur	343°C
Kalsineringstid	30 min

TABELL V

<u>Parameter</u>	<u>Eksperimentelle konstruksjonsgrenser</u>	
	<u>Lav</u>	<u>Høy</u>
Forholdet mellom vann og kalsiumkarbonat (tørt)	0,24	0,28
Blandetid etter tilsetning av vann (min)	20	60
% agitasjon i løpet av blandeoperasjonen	10	100
Hastighet av 2¼-toms Bonnot ekstruderskrue, omdr./min	40	60
Konveksjon-tørketemperatur (°C)	121	332
Kalsineringstemperatur (°C), (1)	260	343
Kalsineringstid (min), (2)	30	180

<u>Konstanter</u>	<u>Verdi</u>
Størrrelse av sats	34 kg K ₂ CO ₃
"Mix-muller"-apparatets valsehøyde over pannen	2,54 cm
Vanntilførselshastighet	1,2 kg/min
Vanntilsetningstemperatur (°C)	0-4
Tildekning av fremstilt pasta	ja
Eldning etter blanding (min)	0
Dyseavkjøling	ja
Dysehull	48 hull med diam. på 3,1 mm
Dysetykkelse	6,3 mm
Kjølemiddeltemp., ekstrudersylinder (°C)	30
K-Tron modell 7821 mekanisk innmatningsapparat, avlesning i % på instrumentets tallskive	55
Konveksjonovnstemperatur	177°C
Konveksjonstørketid	3 timer

Bemerk:

- (1) Alle prøver ble kalsinert ved begge kalsinerings-temperaturer.
- (2) Alle prøver ble kalsinert ved begge kalsineringstider.

En multippel lineær regresjonsanalyse, Systat[®] ble utført for å bestemme de dominerende variable faktorer (parameter). Systat; datamaskinprogrammet er tilgjengelig i handelen fra Systat, Inc., Evanston, IL.

De dominerende variable (parameter) faktorer som ble analysert, er de som er oppført som "parametre" i tabell IV. Basert på den multiple lineære regresjonsanalyse er de viktigste variabler:

- 1) forholdet mellom H_2O og K_2CO_3
- 2) oppholdstiden i blandeapparatet
- 3) fraksjonen av aktiv blanding
- 4) omdreiningshastigheten for ekstruderskruen, omdr./min
- 5) tørketemperaturen

Disse fem variabler ble undersøkt for optimalisering. De analytiske resultater i tabellene VI og VII ble også analysert med Systat[®], et multippelt lineært regresjonsanalyse-datamaskinprogram, for å bestemme den sanne optimalisering. Dataene i tabell VI angir bærer- og katalysatoregenskaper. Dataene i tabell VII angir bærer- og katalysatoregenskaper såvel som resultater fra propylendimerisasjonsprosessen. Dimerisasjonsresultatene ble oppnådd under dimeriseringsbetingelser lignende de som tidligere er beskrevet i eksempel I.

TABELL VI

For- søk	gH ₂ O/ gK ₂ CO ₃	Oppholds- tid i blande- apparatet (min)	Aktiv bland- ing, % av tiden	Hastig- het av ekstruder- skruen, omdr./min	Tørke- temp., (°C)	Fin- delt matr., vekt- pros. c)	Tørket knuse- styrke, kg/a)	Romvekt a) ml/g	K ₂ CO ₃ kg	Ekstrudert kg/min	Full impreg- nering b) %	Parti- ell impreg. b) %	Ingen impreg- nering b) %
401	0,26	40	50	50	121	3,4	4,0	0,72	0,81	34	7,5	30	62,5
402	0,27	20	10	60	204	2,7	2,3	0,47	0,57	34	7,5	47,5	45
403	0,26	40	100	50	177	4,5	3,6	0,62	0,73	34	25	45	50
404	0,26	40	50	60	177	3,8	3,4	0,67	0,80	34	0	0	100
405	0,27	60	10	40	204	2,9	2,5	0,41	0,54	34	0	0	100
406	0,25	60	100	40	204	7,4	2,0	0,56	0,64	34	27,5	47,5	25
407	0,25	20	10	40	204	4,1	3,1	0,64	0,74	34	32,5	60	7,5
408	0,26	90	50	50	177	5,1	3,3	0,59	0,71	34	37,5	60	2,5
409	0,27	60	100	40	149	3,9	4,0	0,7	0,81	34	5	27,5	67,5
410	0,27	60	100	60	204	5,2	2,5	0,53	0,64	34	30	60	10
411	0,25	20	100	40	149	5,4	3,8	0,71	0,80	25	35	45	20
412	0,26	20	100	60	149	4,1	3,5	0,68	0,79	34	0	20	80
413	0,26	60	100	60	149	8,7	3,8	0,65	0,76	34	20	25	55
414	0,26	40	20	50	177	2,4	3,1	0,47	0,62	34	100	0	0
415	0,24	10	50	50	177	3,4	3,3	0,63	0,71	34	85	15	0
416	0,28	40	50	50	177	4,7	3,5	0,62	0,74	34	65	30	5
417	0,25	40	50	50	177	8,2	3,2	0,58	0,71	34	62,5	35	2,5
418	0,28	40	50	50	177	0	2,5	0,35	0,43	34	0	50	50
419	0,25	60	10	60	204	6,2	3,3	0,6	0,75	34	30	70	0
420	0,25	60	10	40	149	5,3	3,6	0,67	0,80	34	25	50	25
421	0,25	20	100	60	204	5,4	3,0	0,63	0,74	34	55	45	0
422	0,27	60	10	60	149	3,9	4,1	0,5	0,67	34	0	40	60
423	0,27	20	10	40	149	4,2	3,9	0,67	0,81	34	0	20	80
424	0,25	20	10	60	204	7,0	3,7	0,68	0,78	6	75	25	0
425	0,27	20	100	40	204	4,1	2,9	0,5	0,61	34	40	60	0
426	0,26	40	50	50	232	5,5	3,0	0,56	0,67	34	45	50	5
427	0,26	40	50	55	177	4,8	3,5	0,61	0,74	34	47,5	42,5	10
428	0,26	40	75	60	177	5,3	3,9	0,66	0,77	34	-	-	-
429	0,26	60	10	60	135	4,0	4,3	0,72	0,85	34	-	-	-

(a) bestemt på tørket, ikke kalsinert bærer.

(b) bærer kalsinert ved 260°C i 30 min før impregnering

(c) findelt materiale er de partikler som har en størrelse på mindre enn 10 mesh (<1,65 mm) etter ekstrudering og tørking

TABELL VII

For- søk	gH ₂ O/ gK ₂ CO ₃	Oppholds- tid i blende- apparatet (min)	Aktiv bland- ing, % av tiden	Hastig- het av ekstruder- skruen, omdr./min	Tørke- temp., (°C)	Full- impreg- nering ^{a)} %	Parti- ell im- pregn. a) %	Ingen impreg- nering ^{a)} %	Propy- lenom- setning, %	4-MP-1- selekti- vit, %	4MP1/- 4MP2- forhold
430	0,26	40	50	50	121	40	32,5	27,5	5	87	18,5
431	0,27	20	10	60	204	92,5	5	2,5	26	88	29,0
432	0,26	40	100	50	177	47,5	40	12,5	-	-	-
433	0,26	40	50	60	177	75	22,5	2,5	30	90	25,4
434	0,27	60	10	40	204	23,3	53,4	23,3	13	87	18,3
435	0,25	60	100	40	204	27,5	55	17,5	44	89	25,6
436	0,25	20	10	40	204	42,5	45	12,5	20	89	21,5
437	0,26	90	50	50	177	72,5	27,5	0	36	90	21,1
438	0,27	60	100	40	149	45	50	5	6	89	25,7
439	0,27	60	100	60	204	85	15	0	39	88	17,4
440	0,25	20	100	40	149	70	30	0	20	90	25,9
441	0,27	20	100	60	149	35	50	15	4	88	25,2
442	0,25	60	100	60	149	40	30	30	5	88	28,1
443	0,26	40	2	50	177	75	25	0	36	89	17,9
444	0,26	10	50	50	177	82,5	17,5	0	37	88	19,3
445	0,26	40	50	30	177	65	35	0	27	89	21,0
446	0,24	40	50	50	177	65	35	0	40	89	21,7
447	0,28	40	50	50	177	10	60	30	18	89	24,2
448	0,25	60	10	60	204	55	45	0	26	90	22,1
449	0,25	60	10	40	149	55	35	10	5	91	41,4
450	0,25	20	100	60	204	60	40	0	28	90	23,8
451	0,27	60	10	60	177	40	50	10	11	88	22,8
452	0,27	20	10	40	149	0	20	80	13	89	24,4
453	0,25	20	10	60	149	80	20	0	31	90	20,0
454	0,27	20	100	40	204	75	25	0	24	89	21,8
455	0,26	40	50	50	232	20	80	0	23	90	26,8
456	0,26	40	50	55	177	10	35	55	40	87	16,0
457	0,26	40	75	60	177	-	-	-	20	88	24,0
458	0,26	60	10	60	135	-	-	-	10	88	25,4

(a) Bærer kalsinert ved 343°C i 30 min før impregnering

301056

Den multiple lineære regresjonsanalyse som ble utført på de eksperimentelle data gitt i tabellene VI og VII resulterte i de optimale betingelser som er nødvendige for å utføre en effektiv ekstrudering såvel som å fremstille den beste samlede katalysator og katalysatorbærer. Resultatene som bestemt ved Systat-programmet, vist i tabell VIII nedenfor, er gitt som områder for å ta hensyn til rimelige avvikelser fra de datamaskin-genererte optimaliserte betingelser.

Skjønt ingen av forsøkene svarer nøyaktig til de datamaskin-genererte optimaliserte betingelser, svarer forsøkene 414 og 453 meget nær til de datamaskin-genererte optimaliserte betingelser. De eneste forskjeller er $\text{gH}_2\text{O/gK}_2\text{CO}_3$ på 0,25 og tørketemperatur på 149°C . Forsøkene 414 og 453 viser god impregnering av fritt alkalimetall (kalium) såvel som god propylenomsetning, 4MP1-selektivitet og 4MP1/4MP2-forhold.

TABELL VIII

<u>Parameter</u>	<u>Vidt område</u>	<u>Optimalisert område</u>	<u>Datamaskin-generert optimalisert betingelse</u>
$\text{gH}_2\text{O/gK}_2\text{CO}_3$	0,23 - 0,29	0,25 - 0,27	0,26
Samlet blande- tid (min) etter oppr. vanntilsetn.	inntil en (1) time	20 - 40 min	20 min
Aktiv blanding, % av tiden	1 - 50	5 - 20	10
Ekstruderskrue- hastighet, omdr./min	20 - 100	45 - 70	60
Konveksjons- tørketemp., $^\circ\text{C}$	100 - 260	145 - 205	177

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte til fremstilling av en katalysatorbærer, som innebefatter fremstilling av en tykk pasta som omfatter kaliumkarbonat og vann, ekstrudering av pastaen for dannelselse av et ekstrudat og tørking av ekstrudatet, så vel som, valgfritt, kalsinering av det tørkede ekstrudat, idet vektforholdet mellom vann og kaliumkarbonat er fra 0,23 til 0,29 g vann pr. g kaliumkarbonat, k a r a k t e r i s e r t v e d at kaliumkarbonatet og vannet arbeides sammen i et tidsrom på inntil 60 min før ekstrudering, særlig hvor kaliumkarbonatet og vannet blandes aktivt i 1-50% av den samlede sammenarbeidningstid.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at kaliumkarbonatet og vannet sammenarbeides ved en temperatur på 0-25°C.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at kaliumkarbonatet og vannet eldnes i et tidsrom på inntil 24 timer etter sammenarbeidingen.
4. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den nevnte pasta ekstruderes gjennom en ekstruder med en sylindertemperatur på 0-60°C.
5. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den nevnte tørking er en vakuumbørkeprosess, særlig hvor den nevnte vakuumbørking utføres ved en temperatur på 145-170°C, særlig hvor det vakuumbørkede ekstrudat omfatter inntil 3 vektprosent vann regnet på den samlede vekt av ekstrudatet.
6. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at den nevnte tørking er en konveksjonstørkeprosess, særlig hvor den nevnte konveksjonstørkeprosess utføres ved en temperatur på 100-260°C, særlig

hvor det konveksjonstørkede ekstrudat omfatter inntil 10 vektprosent vann, regnet på den samlede vekt av ekstrudatet.

7. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den nevnte kalsinering finner sted ved en temperatur på 260-400°C.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d

- (a) fremstilling av en tykk pasta omfattende kaliumkarbonat og vann, hvor vektforholdet mellom vann og kaliumkarbonat er tilnærmet 0,29 g vann pr. g kaliumkarbonat,
- (b) blanding av den tykke pasta i en tid på inntil 60 min, idet den nevnte tykke pasta blandes aktivt i 1-50 prosent av den samlede blandetid, ved en temperatur på 0-25°C,
- (c) ekstrudering av pastaen gjennom en ekstruder for dannelsen av et ekstrudat, idet ekstruderens sylindertemperatur er 0-60°C,
- (d) tørking av det nevnte ekstrudat ved en temperatur på 100-260°C for oppnåelse av et tørket ekstrudat som omfatter inntil 10 vektprosent vann, regnet på den samlede vekt av ekstrudatet, og
- (e) kalsinering av det således tørkede ekstrudat ved en temperatur på 260-400°C.

9. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at det kalsinerte ekstrudat bringes i berøring med minst ett fritt alkalimetall for fremstilling av et katalysatorsystem, særlig hvor det nevnte frie alkalimetall velges fra litium, natrium, kalium, rubidium, cesium og blandinger derav, fortrinnsvis natrium, kalium og blandinger derav, særlig hvor det nevnte frie alkalimetall utgjør 1-20 vektprosent av katalysatorsystemet regnet på vekten av bæreren.

10. Anvendelse av katalysatorsystemet som angitt i krav 9, for dimerisering av alkener, særlig hvor dimeriseringen utføres ved en temperatur på 80-200°C, et trykk på 6,9-27,6 MPa og en

romhastighet regnet på vekt pr.time på 0,1-10, ved anvendelse av alkenske forbindelser med 3-30 karbonatomer pr. molekyl, særlig hvor propylen dimeriseres til 4-metyl-1-penten.