



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8203627**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het oligomeriseren van alkenen.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07C 2/12, C07C 11/00, C07C 2/64, C07C 37/14.
- ⑦1 Aanvrager: Chevron Research Company te San Francisco, Californië, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8203627.
- ②2 Ingediend 20 september 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 25 september 1981.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 305803 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 18 april 1983.

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

Werkwijze voor het oligomeriseren van alkenen.

Tot de meest gebruikte chemicaliën van de moderne samenleving behoren de oppervlak-actieve middelen, die in detergentia worden gebruikt. Detergerend werkende oppervlak-actieve middelen zijn van drie algemene typen, anionogeen, kationogeen en niet-ionogeen. Echter is één
5 gemeenschappelijk kenmerk van vele oppervlak-actieve middelen een alkylzijketen, die ongeveer 8 - 12 koolstofatomen bevat. Niet-ionogene, geëthoxyeerde alkylbenzenen hebben bijvoorbeeld de algemene formule 1, waarin X 8 - 12 is en R een C_{8-10} alkylgroep is. Anionogene oppervlak-actieve middelen, zoals alkylbenzeensulfonaten hebben gewoonlijk
10 de algemene formule 2, waarin R een $C_{10}-C_{14}$ alkylgroep is.

Deze alkylaromatische verbindingen kunnen bereid worden door de alkylering van benzeen of een benzeenderivaat met een alkeen van geschikte ketenlengte. De gebruikelijke alkeenbron is tenslotte een alkeen met 3 - 6 koolstofatomen. Deze lagere alkenen worden geoligomeriseerd tot hun multimeren (bijvoorbeeld dimeer, trimeer, tetrameer). Het
15 multimeer is vervolgens een reagens bij het alkyleringsproces.

De meest oligomerisatieprocessen zijn gewoonlijk katalytisch en gewoonlijk worden multifase systemen gebruikt. Bij de standaard-oligomerisatieprocessen worden fosforzuur bevattende katalysatoren gebruikt.
20 Tot de drie hoofdkatalysatormodificaties, met inbegrip van fosforzuurkatalysatoren behoren (1) kwarts bevochtigd met vloeibaar fosforzuur, (2) vaste korrels (bijvoorbeeld kiezelgoer) geïmpregneerd met fosforzuur en gebruikt in kamers en (3) vaste katalysatorkorrels geïmpregneerd met fosforzuur en toegepast in ermee gevulde buizen, die door
25 koelwater worden omgeven. Bovendien is koperpyrofosfaat als katalysator gebruikt. Deze werkwijzen worden gebruikt om ethenisch onverzadigde gassen, propenen en butenen, om te zetten tot produkten van het benzinetraject of petrochemische polymeren.

Een aantal octrooischriften heeft betrekking op de bereiding van
30 aromaten uit alkenen met korte keten onder toepassing van sterk actieve zeolieten zoals ZSM-5 (bijvoorbeeld de Amerikaanse octrooischriften 3.756.942, 3.827.968 en 3.960.978). Voorts hebben verschillende octrooischriften betrekking op de bereiding van benzine en produkten uit het brandstofolietraject uit alkenen met korte keten zoals propen en
35 etheen (bijvoorbeeld de Amerikaanse octrooischriften 4.227.992 en 4.211.640).

Zelfs met het bestaan van fosforzuurprocessen voor de bereiding van benzine en petrochemische alkenen en zeolietprocessen voor de be-

reiding van benzine, is het aannemelijk, dat er een continu onderzoek is naar meer doelmatige werkwijzen voor de bereiding van multimeren van C_3-C_6 alkenen, die geen oplosmiddelwinningstrappen of het gebruik van vloeibare oplossingen vereisen en die toch aanzienlijke hoeveelheden multimeren voortbrengen zonder kraking van het produkt en produkten met een andere koolstofketenlengte produceren.

Gevonden werd, dat onder bepaalde reactie-omstandigheden en over bepaalde katalysatoren met zeer geringe activiteit, lagere alkenen geoligomeriseerd kunnen worden tot produkten, die aanzienlijke hoeveelheden van hun multimeren bevatten.

Deze katalysatoren zijn moleculaire zeven met tussenliggende poriënafmeting en zeer gering aluminiumoxidegehalte die verrassenderwijze katalytische activiteit hebben. Bovendien kunnen zij "zuivere" oligomerisatiereacties katalyseren, die multimeren voortbrengen van het toevooralkeen in tegenstelling tot de relatief niet-selectieve kraak/oligomerisatiereacties, die plaats hebben over zeolieten en silicaten, die grotere hoeveelheden aluminium bevatten. Verrassenderwijze kunnen gedeactiveerde zeolieten met tussenliggende poriëngrootte, zoals die, die gedeactiveerd zijn door stoom of kooks, ook lagere alkenen tot hun multimeren oligomeriseren. Omdat de oligomerisaties selectief zijn, worden in de handel bruikbare oligomeersamenstellingen voor bijvoorbeeld toepassing in detergentia bereid. Toch vereisen deze synthetische reacties niet de oplosmiddelsystemen of aanvulling van katalysator van standaard synthetische processen. Voorts kan de katalysator gemakkelijk verjongd worden door eenvoudige stripbewerkingen voor het verkrijgen van lange bedrijfsperiodes. Een lange levensduur wordt eveneens verkregen door toepassing van een uitvoering bij hoge druk.

De uitvinding is belichaamd in een alkeenoligomerisatieproces, bestaande uit:

(a) het in contact brengen van een toevoer, die $C_2 - C_6$ alkenen bevat, met een katalysator, die in hoofdzaak een silicium houdende moleculaire zeef met tussenliggende deeltjesgrootte, die vrij is van aluminiumoxide bevat onder oligomerisatie-omstandigheden; en

(b) winning van een afvoerstroam, die aanzienlijke hoeveelheden multimeren van deze alkenen bevat.

De uitvinding is eveneens belichaamd in een werkwijze voor het oligomeriseren van alkenen, bestaande uit:

(a) het in contact brengen van een toevoer die $C_2 - C_6$ alkenen bevat, met een katalysator, die een zeoliet met tussenliggende poriëngrootte bevat, die voorbehandeld is voor het tot stand brengen van een

zeer lage waterstofoverdrachtsactiviteit, onder oligomerisatie-omstandigheden; en

(b) winning van een afvoerstroom, die aanzienlijke hoeveelheden multimeren van deze alkenen bevat.

- 5 De toevoeren van de onderhavige werkwijze bevatten C_2-C_6 alkenen. Vanzelfsprekend zal, wanneer het gewenst is een enkelvoudig specifiek multimeer te bereiden, een toevoer worden gekozen, die een enkelvoudig alkeen bevat. Voor het bereiden van een C_9 multimeer zal propaan de voorkeurstoevoer zijn, terwijl voor het bereiden van een
- 10 C_{12} multimeer een buteen of hexeen de voorkeurstoevoer zal zijn. De lagere alkenen, die de voorkeur verdienen, bevatten 3 - 6 koolstofatomen en bevatten bij voorkeur 3 of 4 koolstofatomen.

Onder "multimeren" zoals hier gebruikt, worden de twee tot vijf eenheden bevattende oligomeren verstaan bereid uit een alkeen; dat wil

15 zeggen, het dimeer, trimeer, tetrameer en pentameer. Het multimeer, dat het meest gemakkelijk en wenselijk bereid wordt onder toepassing van de onderhavige werkwijze is het trimeer. De oligomerisatie-omstandigheden van de reactiezone zullen gewoonlijk partiële koolwaterstofdrukken en temperaturen inhouden, zodanig dat ten minste een deel van de bereide

20 multimeren vloeistoffen in de reactiezone zijn. Onder deze omstandigheden is de reactie verrassend doelmatig voor technische toepassing, doordat katalysatorvervuiling aanzienlijk wordt verminderd en bedrijfsduren aanzienlijk worden verlengd.

De reactie-omstandigheden van temperatuur en partiële koolwaterstofdruk, die een vloeibare multimeerfase zullen verschaffen, kunnen

25 gemakkelijk worden vastgesteld onder toepassing van kritische temperaturen en drukken. Kritische temperaturen en drukken voor zuivere organische verbindingen kunnen aangetroffen worden in standaard referentieboeken zoals CRC Handbook of Chemistry and Physics, International Critical Tables, Handbook of Tables for Applied Engineering Science en

30 Kudchaker, Alani en Zwolinski, Chemical Reviews, 68, (1968), 659. De kritische temperatuur voor een zuivere verbinding is die temperatuur, waarboven de verbinding niet vloeibaar kan worden gemaakt onafhankelijk van de druk. De kritische druk is de dampdruk van de verbinding bij zijn

35 kritische temperatuur. Deze punten zijn voor verschillende zuivere alkenen hierna vermeld:

	T_c °C	P_c kPa
	9,21	5030
	91,8	4620
	146,4	4020
5	1-penteen	191,59
	iso-2-penteen	203
	1-hexeen	230,83
	1-hepteen	264,08
	1-octeen	293,4
10	1-deceen	342
		2270

Het zal duidelijk zijn, dat bij temperaturen boven ongeveer 205°C zuivere C_5 en lagere alkenen gasvormig moeten zijn, terwijl zuivere C_6 en hogere alkenen door toepassing van druk nog vloeibaar gemaakt kunnen worden. Op soortgelijke wijze kunnen boven ongeveer 340°C zuivere C_{10} en hogere alkenen in de vloeibare toestand worden gehandhaafd, terwijl zuivere C_9 en lagere alkenen gasvormig moeten zijn.

Gebruikelijke toevoeren en produkten zijn mengsels van verbindingen. Zelfs wanneer eenmaal de chemische samenstelling van het mengsel bekend is, kan de kritische temperatuur en druk bepaald worden uit de verhoudingen van de chemicaliën en de kritische punten van de zuivere verbindingen. Zie bijvoorbeeld de methoden van Kay en Edmister in Perry's Chemical Engineers Handbook, 4e uitgave, bladzijden 3-214, 3-215 (McGraw Hill, 1963).

De alkeenketens kunnen vertakt zijn. Zelfs hoewel moleculaire zeven met tussenliggende poriëngrootte worden gebruikt, kunnen alkenen met kwaternaire koolstofatomen (twee takken aan hetzelfde koolstofatoom) gebruikt worden. Wanneer echter kwaternaire koolstofatomen aanwezig zijn, verdient het zeer de voorkeur, dat de takken methylgroepen zijn. Het blijkt dat zelfs hoewel de moleculaire zeven met tussenliggende poriëngrootte geen kwaternaire koolstofatomen in hun poriënstructuren toelaten, zij het vermogen hebben één van de kwaternaire substituenten te doen migreren naar een andere plaats aan de alkeenketen, waarbij twee tertiaire plaatsen gevormd worden en een geheel gevormd wordt, dat de poriën met tussenliggende grootte kan binnentreden.

De alkenen van de toevoer kunnen bereid worden uit elke bron volgens standaardmethoden. Tot bronnen van dergelijke lagere alkenen kunnen behoren: FCC afvalgas, afvalgas van een verkookser, afvalgas van

thermische kalking, syngas (door toepassing van CO reductiekatalysatoren), niet hydrogenerende ontparaffinering met zeoliet bij lage druk, alkanolen (onder toepassing van siliciumoxidezeolieten) en ontparaffinering met kristallijne siliciumoxide polymorfe producten.

- 5 Onder "in hoofdzaak aluminiumoxide-vrije silicium houdende moleculaire zeef met tussenliggende poriëngrootte" zoals hier gebruikt, wordt een siliciumoxide bevattend kristallijn materiaal verstaan met een zeer gering aluminiumgehalte.

Deze materialen hebben het vermogen moleculen te sorteren op basis van de grootte of de vorm of beide. De materialen met de grotere poriënafmeting zullen grotere moleculen toelaten dan de materialen met de kleinere poriënafmeting. Moleculaire zeven met tussenliggende poriëngrootte hebben de unieke eigenschap in staat te zijn onderscheid te maken tussen grote moleculen en moleculen die kwaternaire koolstofatomen bevatten enerzijds en kleinere moleculen anderzijds.

Onder "tussenliggende poriëngrootte" zoals hier gebruikt, wordt een effectieve poriënopening verstaan in het traject van ongeveer 0,5 - 0,65 nm wanneer de moleculaire zeef in de H-vorm is. Moleculaire zeven met poriënopeningen in dit traject zorgen voor unieke moleculaire zeefeigenschappen. Anders dan zeolieten met kleine poriën, zoals erioniet en chabaziet, zullen zij koolwaterstoffen met enige vertakking in de holle ruimten van de moleculaire zeef toelaten. Anders dan zeolieten met grotere poriën, zoals de faujasieten en mordenieten, kunnen zij onderscheid maken tussen n-alkanen en enigszins vertakte alkanen enerzijds en sterker vertakte alkanen met bijvoorbeeld kwaternaire koolstofatomen anderzijds.

De effectieve poriëngrootte van de moleculaire zeven kan gemeten worden onder toepassing van standaard adsorptietechnieken en koolwaterstof houdende verbindingen van bekende minimum kinetische diameters.

30 Zie Breck, Zeolite Molecular Sieves, 1974 (in het bijzonder hoofdstuk 8) en Anderson c.s., J. Catalysis 58, (1979), 114.

Moleculaire zeven met tussenliggende poriëngrootte in de H-vorm zullen gewoonlijk moleculen toelaten met kinetische diameters van 0,5 tot 0,65 nm met weinig belemmering. Voorbeelden van dergelijke verbindingen (en hun kinetische diameters in nanometer) zijn: n-hexaan (0,43), 3-methylpentaan (0,55), benzeen (0,585) en tolueen (0,58).

Verbindingen met kinetische diameters van ongeveer 0,6 tot 0,65 nm kunnen toegelaten worden in de poriën, afhankelijk van de bijzondere zeef, maar penetreren niet zo snel en worden in sommige gevallen effectief buitengesloten. Tot verbindingen met kinetische diameters in het

trajekt van 0,6 - 0,65 nm behoren: cyclohexaan (0,60), 2,3-dimethylbutaan (0,61), 2,2-dimethylbutaan (0,62), m-xyleen (0,61) en 1,2,3,4-tetramethylbenzeen (0,64). In het algemeen penetreren verbindingen met kinetische diameters groter dan ongeveer 0,65 nm niet de poriënopeningen en worden derhalve niet geabsorbeerd in het inwendige van het moleculaire zeefrooster. Tot voorbeelden van dergelijke grotere verbindingen behoren: o-xyleen (0,68), hexamethylbenzeen (0,71), 1,3,5-trimethylbenzeen (0,75) en tributylamine (0,81).

Het effectieve poriëngroottetrajekt, dat de voorkeur verdient, ligt van ongeveer 0,53 tot ongeveer 0,62 nm. Tot de materialen, die binnen dit trajekt vallen, behoren het kristallijne siliciumoxide polymorfe produkt, silicaliet, RE 29.948 organosilicaten en het chroomoxidesilicaat CZM.

Bij de uitvoering van de adsorptiemetingen voor het bepalen van de poriëngrootte worden standaard-technieken gebruikt. Het is doelmatig een bijzonder molecuul als uitgesloten te beschouwen wanneer het niet meer dan ten minste 95% van zijn evenwichtsadsorptiewaarde op het zeoliet bereikt in minder dan ongeveer 10 minuten ($p/p_0=0,5$; 25°C).

Onder "kristallijne siliciumoxide polymorfe produkten" zoals hier gebruikt, worden materialen verstaan met een zeer laag aluminiumgehalte (of hoge siliciumoxide:aluminiumoxide-molverhoudingen). Aluminiumgehalten van deze materialen zijn in het algemeen minder dan ongeveer 1000 dpm, bij voorkeur minder dan ongeveer 750 dpm.

Tot kristallijne siliciumoxide polymorfe produkten met tussenliggende poriëngrootte, die voor de onderhavige uitvinding geschikt zijn, behoren silicaliet, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.061.724 en de "RE 29.948 organosilicaten", zoals beschreven in het Amerikaanse Reissue 29.948. Het in hoofdzaak aluminiumoxide-vrije chroomoxidesilicaat, CZM, is beschreven in de Amerikaanse octrooiaanvraag 160.618, ingediend 28 juni 1980.

Verrassenderwijze kunnen multimeren van lagere alkenen ook bereid worden onder toepassing van zeolieten met tussenliggende poriëngrootte, die vooraf behandeld zijn voor het verkrijgen van een zeer lage waterstofoverdrachtsactiviteit.

Tot zeolieten met tussenliggende poriëngrootte behoren materialen zoals CZH-5 en leden van de ZSM-reeksen, bijvoorbeeld ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-23, ZSM-35 en ZSM-38. ZSM-5 is beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.702.886 en 3.770.614; ZSM-11 is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.709.979; ZSM-12 is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.832.449; ZSM-21 en ZSM-38 zijn be-

schreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.948.758; ZSM-23 is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.076.842; ZSM-35 is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.016.245 en CZH-5 is beschreven in de Amerikaanse octrooiaanvraag 166.863, ingediend 7 juli 1980. De zeolieten met tussenliggende poriëngrootte kunnen "kristallijne mengsels" omvatten, die verondersteld worden het resultaat te zijn van fouten, die plaats hebben binnen het kristal of het kristallietgebied gedurende de synthese van de zeolieten. De "kristallijne mengsels" zijn zelf zeolieten, maar hebben kenmerken gemeenschappelijk op een gelijkmatige of niet gelijkmatige wijze, wat de literatuur vermeldt als verschillende zeolieten. Voorbeelden van kristallijne mengsels van ZSM-5 en ZSM-11 zijn beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.229.424. De kristallijne mengsels zijn zelf zeolieten met tussenliggende poriëngrootte en dienen niet verward te worden met fysische mengsels van zeolieten, waarin verschillende kristallen of kristallieten van verschillende zeolieten fysisch aanwezig zijn in dezelfde katalysatorsamenstelling of hydrothermische reactiemengsel.

Deze zeolieten zijn zeer actief, en om aanzienlijke hoeveelheden lagere alkeenmultimeren voort te brengen, moeten zij worden voorbehandeld om hun waterstofoverdrachtsactiviteit, alsmede hun algemene katalytische activiteit te verlagen. De gebruikelijke voorbehandelingen om deze activiteiten te verminderen zijn stomen of verkooksen. Een zeoliet, dat op ongewenste wijze voor vele katalytische processen gedeactiveerd is, is verrassend doelmatig bij de bereiding van multimeren in tegenstelling tot een niet-gedifferentieerd produkt met mengsels van gekraakte en opnieuw verzamelde verbindingen. Derhalve kan een zeoliet, dat bij andere processen is gebruikt en dat verkookt is, gebruikt worden voor de bereiding van multimeren zonder geregenereerd te worden.

De materialen met tussenliggende poriëngrootte kunnen zelfs actiever en stabiel voor oligomerisatie worden gemaakt door metalen van groep IIb, zink of cadmium, op te nemen. Een primair kenmerk van deze substituenten is, dat zij zwakke basen zijn en niet gemakkelijk gereduceerd worden. Deze metalen kunnen in de katalysatoren worden opgenomen onder toepassing van standaard impregneringstechnieken, ionenuitwisselingstechnieken, enz. Andere metalen zoals calcium en de zeldzame aardmetalen kunnen in de katalysator worden opgenomen. Wanneer geen waterstof aan de toevoer wordt toegevoegd, kunnen metalen van groep VIII (zoals nikkel, kobalt, palladium en platina) alsmede andere metalen (zoals vanadium, titaan, mangaan en rhenium) in de katalysator worden opgenomen. Mengsels van deze metalen kunnen eveneens aanwezig zijn.

Sterk alkalische metalen, zoals de alkalimetalen zijn onbevredigend, aangezien zij nagenoeg alle polymerisatieplaatsen van de moleculaire zeef vergiftigen. Om deze reden is het alkalimetaalgehalte van de moleculaire zeven kleiner dan 1%, bij voorkeur kleiner dan 0,1% en het
5 meest bij voorkeur kleiner dan 0,01%. De substituenten voor toepassing, die het meest de voorkeur verdienen, zijn zink en cadmium, waarvan zink de voorkeur verdient. Zink en cadmium zijn gewoonlijk op de katalysator aanwezig in een traject van 0,01 tot ongeveer 10 gew.%.

Het gebruik van zink of zinkverbindingen als substituent op de moleculaire zeven geeft een verrassende stabiliteit, rendementen en activiteit bij de hier beschreven oligomerisatieprocessen van vloeibare alkenen.
10

De oligomerisatieprocessen van de onderhavige uitvinding zijn verrassenderwijze doelmatiger met kleine kristallietzeefdeeltjes, dan met
15 grotere kristallietdeeltjes. Bij voorkeur zijn de kristallen of kristallieten van de moleculaire zeef kleiner dan ongeveer 10 micron, meer bij voorkeur kleiner dan ongeveer 1 micron en het meest bij voorkeur kleiner dan ongeveer 0,1 micron in de grootste afmeting. Werkwijzen voor de bereiding van moleculaire zeefkristallen in verschillende fysische groottetrajekten zijn bekend.
20

De moleculaire zeven kunnen worden samengesteld met anorganische matrixmaterialen of zij kunnen met een organisch bindmiddel worden gebruikt. Het verdient de voorkeur een anorganische matrix te gebruiken, aangezien de moleculaire zeven vanwege hun grote inwendige poriënvolumina
25 brosheid veroorzaken en onderhevig zijn aan fysische ineenzakking en afschuiving gedurende normale vulling en lossing van de reactiezones, alsmede gedurende de oligomerisatieprocessen. Wanneer een anorganische matrix wordt gebruikt, verdient het in hoge mate de voorkeur, dat de matrix nagenoeg vrij is van koolwaterstofomzettingsactiviteit.
30 De werkwijze wordt gewoonlijk uitgevoerd bij een temperatuur, die lager is dan ongeveer 350°C en bij drukken boven 4000 kPa, bij voorkeur boven 6500 kPa.

Wanneer eenmaal de afvoerstroom uit de oligomerisatiereactiezone is gewonnen, kunnen een aantal verdere verwerkingstrappen, met betrekking tot alleen de alkenen, worden uitgevoerd voordat verdere synthetische reacties plaats hebben.
35

Een deel van of de gehele afvoerstroom kan in contact gebracht worden met de moleculaire zeefkatalysator in andere reactiezones om niet omgezette alkenen en alkeenoligomeren met zichzelf en met elkaar
40 verder om te zetten onder vorming van produkten met nog langere keten.

8203627

Vanzelfsprekend is hoe langer de koolstofketen des te gevoeliger de verbinding om gekraakt te worden. Daarom dient, wanneer opeenvolgende oligomerisatiezones worden gebruikt, elke zone te worden bedreven bij omstandigheden, die geen kraking van de oligomeren of multimeren veroorzaakt. Het is het meest doelmatig in elke reactiezone reactie-om-

5 standigheden te gebruiken, die minder zwaar zijn dan de reactie-omstandigheden in de onmiddellijk voorafgaande zone. Bedrijfsvoering met oligomerisatiezones in serie met afnemende zwaarte kan eveneens procesregeling van de exotherme oligomerisatiereacties gemakkelijker maken.

10 Eén bijzonder wenselijke uitvoeringswijze is de afscheiding van niet-omgezette alkenen, die aanwezig zijn in de afvoerstroom, van de alkeenoligomeren, die in de afvoerstroom aanwezig zijn en vervolgens de niet-omgezette alkenen naar de toevoer in de kringloop te brengen.

De bedrijfsduur van de katalysator in de oligomerisatiereactiezone

15 kan aanzienlijk en verrassend worden vergroot door periodiek de toevoerstroom naar de reactiezone te stoppen en de katalysator te strippen met een stripgas (zoals waterstof, stikstof of waterdamp).

Onder "aanzienlijke hoeveelheden multimeer", zoals hier gebruikt, wordt een gewoonlijk vloeibaar produkt verstaan, dat meer dan ongeveer

20 25% multimeer en bij voorkeur meer dan ongeveer 50% multimeer bevat.

Fig. 1 licht de waterstofoverdrachtsindex van verschillende aluminiumoxide en siliciumoxide bevattende materialen toe.

Voorbeeld I.

Een reeks experimenten werd uitgevoerd om de waterstofoverdrachts-

25 activiteit van moleculaire zeven te onderzoeken. Een toevoerstoot van vastgesteld volume (0,5 microliter) werd uit een verhitte Valco-klep in een klein, vast katalysatorbed geleid, dat in een roestvrij stalen reactor was geplaatst. De reactie was geheel in de gasfase en isothermisch. De koolwaterstoftoevoerstoot werd uitgevoerd naar het katalysa-

30 torbed met een bekende snelheid stikstofstroom bij een hoge lineaire snelheid. De stikstofstroom werd door een 4A/5A moleculaire zeefzuivermoleculaire zeefzuiveringsinrichting geleid, voordat deze met de toevoer in contact werd gebracht. Het katalysatorbed bevatte fijne katalysatordeeltjes tot -250 mesh, die, afhankelijk van de katalysator, ver-

35 dund werden met aluminiumoxide met dezelfde deeltjesafmeting. Het verdunningsmiddel aluminiumoxide werd naar behoefte toegevoegd om de katalysatoractiviteit te verminderen, zodat alle katalysatoren gemeten konden worden bij ongeveer identieke toevoeromzettingen. De katalysator werd tenslotte verdund (4:1) met 80-100 mesh, met zuur gewassen Alundum

40 ter verbetering van de katalysatordispersie en om bij te dragen aan het

handhaven van een ware isothermische bedtemperatuur. De reactordruk werd geregeld met een Annin-klep.

De totale gasstroom, die de omgezette toevoerstoof bevatte, werd direkt door verhitte leidingen naar de injectorsplitser geleid van een
5 capillaire gaschromatograaf, die van een vlamioniseringsdetektor was voorzien.

Tot de reactie-omstandigheden behoren een katalysatortemperatuur van 221°C, een totale druk van 3450 kPa en een stikstofdragergasstroom van 800 cm³/min. bij standaardtemperatuur en druk. Het injectievolume
10 was 0,5 microliter. De koolwaterstofanalyse werd uitgevoerd onder toepassing van een 50-meter OV-101 gesmolten siliciumoxide capillaire kolom. De katalysator werd continu blootgesteld aan het stikstofdragergas tussen de injecties.

De waterstofoverdrachtsindex berekend uit de proefresultaten is de
15 verhouding van 3-methylpentenen tot 3-methylpentaan voortgebracht uit een 1-hexeentoevoer met een lineaire hexeenomzetting van 30% tot 70%.

De contacttijd werd berekend uit de voor temperatuur en druk gecorrigeerde lineaire snelheid van de stikstofdragerstroom en de lengte en het volume van het katalysatorbed. De berekende WHSV en de katalysa-
20 tor/olie-verhouding werden alleen betrokken op het actieve componentgehalte in het bed.

De onderzochte katalysator zijn in tabel A vermeld

Tabel A.

25	<u>katalysator</u>	<u>SiO₂/Al₂O₃ molverhouding</u>
	(A) ZSM-5	78:1
	(B) silicaliet	230:1
	(C) silicaliet	2200:1
	(D) ultrastabiel Y	6:1
30	(E) gedealumineerd mordeniet	63:1
	(F) amorf SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54/46 (gew.verh.)
	(G) CZH-5	50:1

De verkregen resultaten zijn in tabel B opgenomen. De experimenten met de katalysatoren (A) en (B) werden uitgevoerd na impregnering
35 van de katalysatoren met 0,8 gew.% zink.
(zie tabel B).

De grafiek van fig. 1 licht de verschillen toe in waterstofoverdrachtsindex voor verschillende katalysatoren, alsmede de reactie van de waterstofoverdrachtsindex op het aantal hexeeninjecties, dat wil

zeggen op de vervuiling van de katalysator.

Hoe lager de waterstofoverdrachtsactiviteit van de katalysator hoe hoger de waterstofoverdrachtsindex. Onder "zeer lage waterstofoverdrachtsactiviteit" wordt een waterstofoverdrachtsindex verstaan, die
5 groter is dan ongeveer 100, bij voorkeur groter dan ongeveer 200.

Voorbeeld II.

Een experiment werd uitgevoerd voor de bereiding van propeenmultimeren over een silicaliet (400 dpm Al) katalysator, die tevens 1 gew.% zink bevatte. De druk was 11.000 kPa, de ruimtesnelheid 0,5. Na 5 uren
10 bedrijf bij 288°C was het produkt 14% C₆, 26% C₉ en 6,4% boven C₁₇. Bij 6 uren bedrijf werd de temperatuur op 316°C gebracht. Na 46 uren bedrijf was het produkt 19% C₆, 41% C₉ en een totaal van 29% boven C₉ (18% C₁₂; 21% boven C₁₇). Na 54 uren bedrijf werd de temperatuur op 288°C verlaagd en was het produkt 21% C₆ en
15 65% C₉.

Dit experiment laat zien, dat aanzienlijke hoeveelheden multimeren uit een alkeentoevoer verkregen kunnen worden. Soortgelijke resultaten kunnen verkregen worden met de andere lagere alkenen en in het bijzonder met de C₄-alkenen, alsmede met zeolieten met tussenliggende poriegrootte, die voorbehandeld zijn voor het verkrijgen van een zeer lage
20 waterstofoverdrachtsactiviteit.

Tabel B

Katalysator	20% A		20% A		65% C		12% D		18% E		100% F		100% G	
	80% Al ₂ O ₃	3	80% Al ₂ O ₃	3	65% B	2	88% Al ₂ O ₃	3	82% Al ₂ O ₃	1	100% F	2	100% G	1
inj. aantal	3		3		3									
katalysatorgewicht (mm zeef)	4,4		4,1		19	24	2,8		4,2		35		19,3	
Zn (0,8%): ja/nee	nee		ja		ja	nee	nee		nee		nee		nee	
alundumverdunding	4:1		4:1		4:1	3:1	4:1		4:1		4:1		4:1	
contacttijd (sec.)	0,25		0,36		0,33	0,41	0,28		0,23		0,34		0,4	
WHSV (l/h)	1100		806		200	120	1500		1220		100		157	
kat/olie	13		12		57	71	9		13		104		57	
omzetten van lineaire hexenen (%)	47		42		41	56	38		48		43		53	
K _{hexenen} (l/sec.)	2,54		1,51		1,60	2,00	1,71		2,84		1,65		1,88	
produktrendement, gew. %														
C ₄ minus	13		12,6		14	13,3	3,5		17,1		0,3		12	
C ₅	11		10		8,4	8,5	4,2		12,9		3		8	
C ₆	57		58,8		62	53,6	63,2		55,7		76,4		73	
C ₇	4		4,2		4,1	5,5	4,7		4,4		3,5		2	
C ₈	7,5		5,6		5,4	7,9	5,9		5,2		4,1		3,7	
C ₉	4		3,6		2,5	4,3	4,3		2,4		2,4		1,3	
C ₁₀ ⁺	1,9		2,8		2,3	4,9	10,7		1,1		10,1		0,3	

Waterstofoverdrachtsindex

3M-penten/ 3M-pentaan	66	70	105	500	0,30	1,0	5	6
--------------------------	----	----	-----	-----	------	-----	---	---

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het oligomeriseren van alkenen, met het kenmerk, dat men

(a) een toevoer, die C₂ - C₆ alkenen bevat onder oligomerisatie-omstandigheden in contact brengt met een katalysator, die in hoofdzaak een aluminiumoxide vrije, silicium houdende moleculaire zeef met tussenliggende poriengrootte, bevat en

(b) een afvoerstroom wint, die aanzienlijke hoeveelheden multimeren van deze alkenen bevat.

10 2. Werkwijze voor het oligomeriseren van alkenen, met het kenmerk, dat men

(a) een toevoer, die C₂ - C₆ alkenen bevat onder oligomerisatie-omstandigheden in contact brengt met een katalysator, die een zeoliet met tussenliggende poriëngrootte bevat, die voorbehandeld is voor

15 het verkrijgen van een zeer lage waterstofoverdrachtsactiviteit; en

(b) een afvoerstroom wint, die aanzienlijke hoeveelheden multimeren van deze alkenen bevat.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men een toevoer toepast, die uit deze alkenen bestaat.

20 4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat men multimeren verkrijgt, waarvan ten minste enkele onder de oligomerisatie-omstandigheden vloeistoffen zijn.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als in hoofdzaak aluminiumoxide-vrije moleculaire zeef silicaliet, RE 29.948

25 organosilicaat of CZM toepast.

6. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat men als zeoliet ZSM-5, ZSM-11, kristallijne mengsels ervan of fysische mengsels ervan toepast.

7. Werkwijze volgens conclusies 1, 2, 5 en 6, met het kenmerk, dat

30 men een katalysator toepast, die tevens zink of een verbinding daarvan, cadmium of een verbinding daarvan of mengsels daarvan bevat.

8. Werkwijze volgens conclusies 1, 2, 5 en 6, met het kenmerk, dat men een temperatuur van minder dan ongeveer 350°C bij de oligomerisatie-omstandigheden toepast.

35 9. Werkwijze volgens conclusies 1, 2, 5 en 6, met het kenmerk, dat men een druk groter dan ongeveer 4000 kPa bij de oligomerisatie-omstandigheden toepast.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men een druk groter dan ongeveer 6500 kPa toepast.

40 11. Werkwijze volgens conclusies 1, 2, 5 en 6, met het kenmerk,

8203627

dat men tevens de volgende trappen toepast:

periodieke verwijdering van de katalysator uit het contact met de toevoer;

strippen van de katalysator met een stripgas; en

5 het hervatten van het contact onder oligomerisatie-omstandigheden.

12. Werkwijze volgens conclusies 1, 2, 5 en 6, met het kenmerk, dat men tevens de volgende trappen toepast:

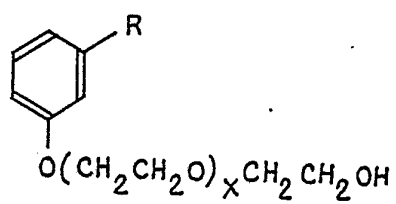
het afscheiden van niet-omgezette alkenen, die in de afvoerstroom
10 aanwezig zijn, van de alkeenmultimeren; en

het in kringloop brengen van de niet-omgezette alkenen in de toevoer.

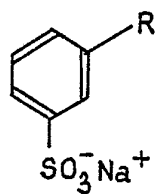
13. Werkwijze volgens conclusies 1, 2, 5 en 6, met het kenmerk, dat men een aromatische verbinding met ten minste een deel van de multimeren onder alkyleringsomstandigheden alkyleert.
15

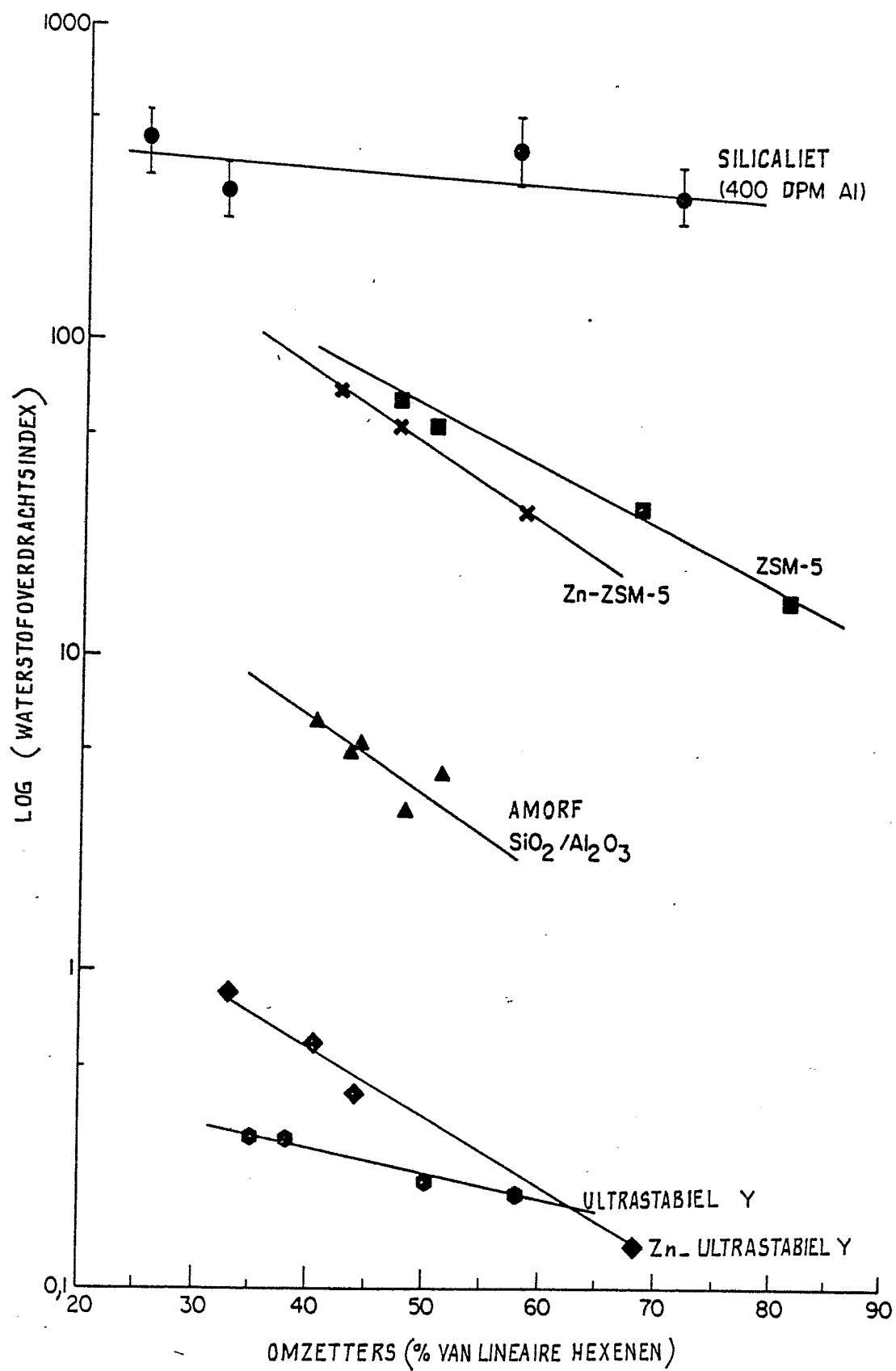
14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat men als aromatische verbinding benzeen of fenol toepast.

1



2





8203627