NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **301694** (13) B1

(51) Int Cl[6] B 01 J 27/232, 23/04, C 07 C 2/24

Patentstyret

(21) Søknadsnr	913340	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	26.08.91		
(24) Løpedag	26.08.91	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	28.02.92	(30) Prioritet	27.08.90, US, 572735
(45) Meddelt dato	01.12.97		

(73) Patenthaver Phillips Petroleum Co, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74004, US
(72) Oppfinner Charles Alfred Drake, Nowata, OK, US
(74) Fullmektig Onsagers Patentkontor AS, 0103 Oslo

(54) Benevnelse **Katalysatorblanding, fremgangsmåte til fremstilling av en katalysatorbærer og anvendelse av katalysatorblandingen for dimerisering av alkener**

(56) Anførte publikasjoner NO A 903168

(57) Sammendrag

Katalysatorbærere, katalysatorsystemer, fremgangsmåter til deres fremstilling og deres bruk i dimeriseringsprosesser er beskrevet. Katalysatorbærerne fremstilles fra alkalimetallkarbonat, minst ett silika/alumina med lavt overflateareal og en væske. Katalysatorsystemene omfatter minst ett fritt alkalimetall avleiret på katalysatorbæreren. Katalysatorsystemet kan eventuelt omfatte minst én promotor.

Oppfinnelsen angår alkalimetallkarbonat-båret alkalimetall-katalysatorblanding, fremgangsmåte til fremstilling av en katalysatorbærer og anvendelse av katalysatorblandingen for dimerisering av alkener.

Det er kjent i faget å anvende katalysatorer av fritt alkalimetall båret på alkalimetallkarbonat for omsetninger såsom propylendimerisasjon. En rekke katalysatorblandinger såvel som fremgangsmåter til fremstilling av disse typer katalysatorer er kjent. De resulterende katalysatorsystemer, skjønt de er nyttige for dimerisering av alkener, har ikke alltid en høy omsetningshastighet og/eller et høyt isomerforhold av ønsket produkt eller produkter i forhold til uønskede sådanne. Således kan en dimerisasjonsprosess på grunn av lav omsetning og/eller lavt isomerforhold være mer tidkrevende og kreve større, mer uøkonomisk reaktorutstyr.

Det er en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en forbedret katalysatorbærer for et katalysatorsystem som er nyttig for dimerisasjon av alkener.

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

Det er annen hensikt med oppfinnelsen å skaffe en fremgangsmåte til fremstilling av et forbedret fritt alkalimetall-katalysatorsystem båret på alkalimetallkarbonat ved tilsetning av minst et forglasset silika/alumina med lavt overflateareal til bæreren.

Det er videre en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en fremgangsmåte til å forbedre katalysatoraktiviteten og/eller isomerforholdet mellom ønskede og uønskede produkter i et katalysatorsystem med fritt alkalimetall båret på alkalimetall-karbonat.

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

Det er ytterligere en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en forbedret fremgangsmåte til fremstilling av en katalysatorbærer.

I henhold til en utførelsesform av oppfinnelsen er der skaffet en katalysatorblanding som omfatter:

a) minst ett fritt alkalimetall, og

b) en bærer omfattende alkalimetallkarbonat, minst én forglasset silika/alumina-forbindelse med lavt overflateareal, og eventuelt minst èn karbonholdig forbindelse, èn eller flere promotorer, pigmenter, farger, bearbeidingsmidler, inerte fyllstoffer eller bindemidler,

hvor bæreren er blitt tørket ved en temperatur på 50-275°C, hvor komponent (a) er båret på komponent (b), hvor det forglassede silika/alumina har et overflateareal i området 0,001-1 m^2/g og et porevolum i området 0,001-1 ml/g, og er tilstede i en mengde på 3-15 vektprosent regnet på den samlede vekt av bæreren.

Katalysatorblandingen er nyttig for dimerisering av alkener og fører til et forbedret isomerforhold mellom ønskede og uønskede produkter og/eller en forbedret alkenomsetningshastighet.

Den foreliggende oppfinnelse skaffer også en fremgangsmåte til fremstilling av en katalysatorbærer som omfatter de trinn å fremstille en tykk pasta som omfatter et alkalimetallkarbonat, et forglasset silika/alumina med lavt overflateareal, og en væske, dannelse av et partikkelformet produkt fra den nevnte pasta, og kalsinering av det partikkelformede produkt.

Det partikkelformede produkt kan dannes ved maling og sikting før kalsinering, eller det kan dannes til et ekstrudat, pellets, tabletter, piller og/eller en hvilken som helst annen granuløs form før kalsinering. Etter kalsinering blir det partikkelformede produkt bragt i berøring med minst ett fritt alkalimetall for å fremstille en katalysatorblanding.

Den foreliggende oppfinnelse skaffer også en anvendelse av katalysatorblandingen for dimerisering av alkener.

Bærere

Slik uttrykket "bærere" anvendes i søknadens fremstilling betegner det en bærer for en annen katalytisk komponent. Bæreren er imidlertid ikke på noen måte nødvendigvis et inert materiale, da det er mulig at bæreren kan bidra til katalytisk aktivitet og selektivitet.

Katalysatorbæreren kan fremstilles ved en hvilken som helst metode som er kjent i faget. Således kan i handelen tilgjengelig alkalimetallkarbonat i form av pulver, pellets, granuler eller en hvilken som helst annen form behandles direkte, etter kombinasjon med silika/alumina med lavt overflateareal, med minst ett fritt alkalimetall og valgfritt ett eller flere av de ønskede promotormaterialer som angitt nærmere nedenfor. Denne form for bærer har den fordel at den er lett å oppnå med et minimum av håndtering.

Silika/aluminaet med lavt overflateareal kan være enten porøst eller glassaktig av form. Porøst silika/alumina med lavt overflateareal benyttes vanligvis som en katalysatorbærer og er vanligvis ansett å ikke være inert. Det alumina som foreligger i den porøse silika/alumina-forbindelse med lavt overflateareal, foreligger i alfa-alumina-fasen. Porøsiteten av forbindelsen er 34-41 volumprosent. Silika/alumina-forbindelser med lavt overflateareal omfatter generelt de som har et overflateareal i området 0,001-50 m^2/g. Fortrinnsvis er overflatearealet mindre enn 10 m^2/g og helst er det lave overflateareal mindre enn 5,0 m^2/g. Det samlede porevolum av et egnet silika/alumina med lavt overflateareal vil ligge i området 0,01-1,00 ml/g. Fortrinnsvis vil porevolumet være mindre enn 0,8 ml/g og helst har silika/aluminaet med det lave overflateareal et porevolum på mindre enn 0,7 ml/g. Fysiske karakteristika innenfor disse områder kan føre til en katalysatorbærer som forbedrer den prosentvise omsetning fra en eller

flere reaktanter til ett eller flere produkter. Et eksempel på porøst silika/alumina med lavt overflateareal er SA5123, tilgjengelig fra Norton Chemical Process Products, som har et overflateareal på ca. 0,02 m^2/g, et porevolum i området 0,13-0,26 ml/g og en porøsitet i området 34-41 volumprosent.

Glassaktig silika/alumina er et silika/alumina som er blitt varmet opp inntil stort sett alle porene i blandingen er blitt smeltet sammen. Porøsiteten er meget lav, dvs. vanligvis mindre enn 2 volumprosent. Det forglassede produkt er kjemisk inert på grunn av forglassing, har god varighet og høy knusestyrke. Det kan benyttes som en inert bærermasse for katalysatorer eller andre materialer. Glassaktige eller ikke-porøse silika/-alumina-materialer innbefatter generelt alle de som har et overflateareal innen området 0,001-1 m^2/g. Fortrinnsvis er overflatearealet mindre enn 0,5 m^2/g og helst mindre enn 0,1 m^2/g. Egnede glassaktige silika/alumina-materialer har et porevolum i området 0,001-1 ml/g. Fortrinnsvis er porevolumet mindre enn 0,1 ml/g. Fysiske egenskaper av glassaktige silika/alumina-materialer innenfor disse områder kan forbedre reaktantomsetningen, produktselektiviteten til det eller de ønskede produkter og/eller produktforholdet mellom den eller de ønskede isomerer og den eller de uønskede isomerer. Et eksempel på glassaktig silika/alumina er Denstone-produkter, tilgjengelige fra Norton Chemical Process Products, som f.eks. Denstone 57. Denstone 57 har en porøsitet på ca. 1,5%, et overflateareal på ca. 0,01 m^2/g og et porevolum på ca. 0,01 ml-/g.

Mengden av porøst silika/alumina med lavt overflateareal i bæreren uttrykt som vektprosent regnet på den samlede vekt av den endelige bærer omfatter generelt et område på 1-40 vektprosent. Fortrinnsvis omfatter bæreren 5-30 vektprosent og helst omfatter blandingen 10-25 vektprosent porøst silika/-alumina med lavt overflateareal regnet på vekten av den endelige bærer for å bringe på et maksimum den prosentvise omsetning av reaktanter til dimeriserte produkter.

Mengden av glassaktig silika/alumina med lavt overflateareal i bæreren uttrykt som vektprosent regnet på den samlede vekt av den endelige bærer omfatter generelt et område på 1-20 vektprosent. Fortrinnsvis omfatter bæreren 3-15 vektprosent og helst omfatter blandingen 5-12 vektprosent glassaktig silika/-alumina med lavt overflateareal regnet på vekten av den kalsinerte bærer for oppnåelse av høy prosentvis omsetning, høy selektivitet og et høyt 4MP1/4MP2-forhold.

Eksempler på alkalimetallkarbonater omfatter karbonater av litium, natrium, kalium, rubidium, cesium og blandinger derav. Kaliumkarbonat er det mest foretrukne alkalimetallkarbonat på grunn av at det er lett å anvende og har god forenlighet med det foretrukne frie alkalimetall.
I noen tilfeller er det ønskelig med en stor partikkelstørrelse og/eller mer robust form for katalysatorbærer som f.eks. hvor reaksjoner med fast masse, spesielt reaksjoner med stort volum av fast masse, skal utføres. En spesiell teknikk for bærerfremstilling er å danne en tykk pasta som omfatter et alkalimetallkarbonat, et silika/alumina med lavt overflateareal og en væske. Væsken kan være vann eller blandinger av vann og alkoholer eller vannoppløselige ketoner. I de fleste tilfeller kan den tykke pasta ekstruderes, pelleteres, eler dannes til piller eller tabletter til ønskede størrelser. Det resulterende materiale blir deretter ovnstørket under slike betingelser av tid og temperatur at stort sett all væske drives av. Disse typer bærere skal betegnes som "våtprosess"-alkalimetallkarbonatbærere.

Den våtprosess som anvender alkohol og vann som væske er beskrevet hos Ewert et al, US-PS 4 810 688. Alkoholer egnet til bruk i fremstilling av "våtprosess"-katalysatorbærere er rettkjedede og forgrenede alifatiske alkoholer med 1-7 karbonatomer. Den våtprosess som beskriver vannoppløselig keton og vann, er angitt hos Drake, US-PS 4 895 819. Vannoppløselige ketoner egnet til bruk i fremstilling av "våtprosess"-katalysatorbærere er rettkjedede og forgrenede vannoppløselige ketoner med 3-7 karbonatomer.

I henhold til en annen teknikk for bærerfremstilling blir et alkalimetallkarbonat pelletert med minst én karbonholdig forbindelse. Den pelleterte bærer, enten som pellets eller som mindre knuste partikler, blir deretter varmet i en oksygenholdig atmosfære under betingelser som er egnet til å oksidere 10-90 vektprosent av den karbonholdige forbindelse. Som et resultat av denne partielle oksidasjon av den pelleterte bærer er konsentrasjonen av karbonholdig forbindelse som forblir på overflaten av bæreren betydelig mindre enn konsentrasjonen av karbonholdig forbindelse som forblir i de indre partier av bæreren. Katalysatorbærere fremstilt på denne måte skal betegnes som "karbonholdig" alkalimetallkarbonatbærer.

Uttrykket "karbonholdig forbindelse" er beregnet på å innbefatte forskjellige former av det frie karbon. Eksempler innbefatter, men er ikke begrenset til sot, trekull, kokosnøtttrekull, amorf grafitt og krystallitisk grafitt.

Når katalysatorbæreren er dannet i henhold til en hvilken som helst fremgangsmåte som er kjent i faget, må bæreren kalsineres i en oksygenholdig atmosfære ved en temperatur i området 50-275°C, fortrinnsvis 100-275°C og helst 150-275°C i et tidsrom på minst 2 h. Temperaturen må være høy nok til å drive av vann fra overflaten såvel som fra porene. Den maksimale temperatur bestemmes slik at den er riktig for den forsiktige oksidasjon av den karbonholdige forbindelse. Tider som overstiger 20 h gir i alminnelighet ingen ytterligere gunstig virkning. Således er tider i området 2-20 h nyttige. Ved fullførelse av kalsineringen kan katalysatorbæreren lagres i en tørr atmosfære. Fortrinnsvis blir katalysatorbæreren lagret under en tørr, oksygenfri atmosfære inntil den skal gjennomgå ytterligere behandling.

Katalysatorer og promotorer

Katalysatorsystemer som anvendes i utførelsen av oppfinnelsen omfatter en av de katalysatorbærere som er beskrevet ovenfor, minst én katalysator med fritt alkalimetall og valgfritt en

eller flere promotorer. Man bør imidlertid være oppmerksom på 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. Skjønt mengden av alkalimetall som kombineres med katalysatorbæreren kan variere betydelig, vil der i alminnelighet anvendes minst én vektprosent alkalimetall regnet på den samlede vekt av behandlet bærer. Generelt vil 1-20 vektprosent alkalimetall anvendes, idet 2-15 vektprosent foretrekkes. En alkalimetallmengde på 3-10 vektprosent regnet på den samlede vekt av behandlet bærer er mest foretrukket for den mest effektive bruk av reagenser, høy katalysatoraktivitet og selektivitet, høyt isomerforhold og letthet ved katalysatorfremstilling. Kalium er det foretrukne frie alkalimetall på grunn av at det er lett tilgjengelig og også har utmerket forenlighet med katalysatorbæreren ifølge oppfinnelsen.

De promotorer som anses å ligge innenfor oppfinnelsens omfang, innbefatter fritt kobber, fritt kobolt, findelt rustfritt stål, findelt glass og blandinger av to eller flere derav. Mengden av valgfri promotor på alkalimetallkarbonatbæreren kan variere betraktelig, men generelt vil der anvendes minst 1 vektprosent av den valgfrie promotor regnet på den samlede vekt av behandlet bærer. De følgende mengder er angitt for ytterligere veiledning:

	Mengde, vektprosent		
Promotor	Vidt område	Mellomliggende område	Foretrukket område
Cu	1-30	3-20	5-12
Co	1-50	3-25	5-15
*SS	1-80	3-60	5-50
Glass	1-50	2-25	3-15

*SS = rustfritt stål

Den generelle fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorsystemene ifølge oppfinnelsen etter kalsinering av bæreren, omfatter å varme opp katalysatorbæreren til en temperatur i området 80-350°C, fortrinnsvis litt høyere enn smeltepunktet av det spesielle alkalimetall som anvendes, og deretter å bringe katalysatorbæreren i berøring med minst ett fritt alkalimetall i en tørr, oksygenfri atmosfære som f.eks. N_2, Ar eller lignende. Berøringen som utføres i en oksygenfri atmosfære, blir fortrinnsvis utført under egnet blanding for å sikre jevn fordeling. Egnede temperaturer for berøringstrinnet vil variere med de spesielle alkalimetaller som anvendes. For eksempel, med fritt kalium foretrekkes en temperatur i området 80-100°C, mens med fritt natrium foretrekkes temperaturer i området 100-140°C.

Mens katalysatorbæreren holdes på eller høyere enn smeltepunktet av det spesielle alkalimetall som anvendes, i en oksygenfri atmosfære, kan en hvilken som helst ønsket promotor eller 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 da klart til å mates til reaktoren.

Valgfritt kan katalysatorbæreren, når fritt alkalimetall og hvilke som helst ønskede promotorer er blitt avleiret derpå, underkastes et etterfølgende oppvarmingstrinn i en oksygenfri atmosfære for å sikre så jevn fordeling som mulig av de forskjellige promotorer på overflaten av alkalimetallkarbonatbæreren. Således kan den ferdige katalysator underkastes en temperatur i området 80-350°C i et tidsrom på 0,1-4 h. En temperatur i området 150-250°C i et tidsrom på 0,5-2 h foretrekkes for tiden for den mest ensartede fordeling.

Valgfritt kan katalysatorsystemet før det mates til reaktoren blandes med en inert substans for å fortynne katalysatorsystemet og redusere alkendimerisasjonshatigheten. En inert substans som ikke har noen katalytisk aktivitet i en alken-

dimerisasjonsreaksjon, kan anvendes. Et eksempel på en slik inert substans er glassperler.

Som antydet ved variasjonen av bærere, alkalimetallkomponenter og promotorer som ligger innenfor oppfinnelsens omfang, er en rekke katalysatorkombinasjoner mulige. En hvilken som helst kombinasjon av alkalimetallet og valgfrie promotorer som er angitt kan bæres på en hvilken som helst alkalimetallkarbonat-bærer som er angitt. Noen mulige kombinasjoner er beskrevet i detalj i de eksempler som følger. Kombinasjonen av bærer, alkalimetall og en eller flere promotorer som man kan velge å anvende, vil avhenge av en rekke forskjellige variabler som f.eks. reaktorutforming, reaktortemperatur og -trykk, det alkenmatningsmateriale som anvendes, hastigheten av alken-innmatning og de omsetninger som ønskes.

Reaktanter

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

Egnede dimeriserbare alkenske forbindelser er de forbindelser som har 3-30 karbonatomer og har minst én alkensk dobbelt-binding og minst ett allylisk hydrogenatom, dvs. minst ett hydrogenatom festet til et karbonatom som grenser opp til et karbonatom som har en dobbeltbinding. Eksempler på slike forbindelser innbefatter, men er ikke begrenset til, acykliske og cykliske alkener såsom 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 kodimeriserbare alkenske forbindelser er de forbindelser som har 2-30 karbonatomer, innbefattet alle de forbindelser som er påtenkt å ligge innenfor området "dimeriserbare" alkenske forbindelser som angitt ovenfor. Dessuten er alkenske forbindelser som ikke har minst ett allylisk hydrogenatom, også inkludert innenfor omfanget av kodimeriserbare alkener. Eksempler på forbindelser i tillegg til de som er angitt ovenfor innbefatter, men er ikke begrenset til etylen, 3,3-dimetyl-1-buten, ditertiærbutyletylen og lignende, og blandinger av hvilke som helst to eller flere derav.

De forbindelser som er angitt ovenfor som dimeriserbare alkenske forbindelser kan gjennomgå både selvreaksjon, dvs. dimerisasjon, og kryssreaksjon, dvs. kodimerisasjon, med andre medlemmer av samme gruppe eller med de forbindelser som er angitt som kodimeriserbare. De kodimeriserbare forbindelser som ikke har minst ett allylisk hydrogen, kan være i stand til isomerisasjon for dannelse av et alken som har et allylisk hydrogen under de reaksjonsbetingelser som anvendes. Dersom slik isomerisasjon ikke er mulig, må disse ikke-isomeriserbare, kodimeriserbare forbindelser som ikke har minst ett allylisk hydrogen, bringes i berøring med minst en av de "dimeriserbare" forbindelser for å lette den ønskede kodimerisasjonsreaksjon. Med andre ord, de kodimeriserbare forbindelser som ikke har minst ett allylisk hydrogenatom og som ikke er i stand til isomerisasjon for å produsere 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 kontinuerlige typer drift, skjønt katalysatorene ifølge oppfinnelsen er spesielt godt egnet til kontinuerlig drift med fast masse. Egnet utstyr som f.eks. autoklaver, rørreaktorer og lignende slik det er velkjent i faget, kan anvendes. Ingen spesielle konstruksjonsmaterialer er nødvendige, slik at stål, rustfritt stål, glassfôrede reaktorer eller lignende kan anvendes.

Reaksjonstemperaturen kan variere avhengig av den katalysator og de matningsmaterialer som anvendes. Typisk er et temperaturområde på 50-250°C egnet. Temperaturer på 80-200°C foretrekkes, idet et område på 120-170°C er mest foretrukket fordi optimale reaksjonshastigheter oppnås med et minimum av biproduktdannelse.

Dimerisasjonsreaksjonen kan utføres ved at dimeriserbare alkener bringes i berøring med katalysator i væskefasen eller gassfasen, avhengig av strukturen og molekylvekten av alkenet, såvel som reaksjonstemperaturen og -trykket som anvendes. Trykket i løpet av dimerisasjonsreaksjonen kan variere innen vide grenser. Generelt er høyere trykk gunstige for reaksjonens fremskridelse. Således er trykk fra atmosfæretrykk inntil ca. 69 MPa og høyere egnede. Fortrinnsvis anvendes trykk fra 0,69 MPa til 34,5 MPa, idet trykk fra 6,9 MPa til 27,6 MPa er mest foretrukne for oppnåelse av en god balanse mellom reaksjonshastigheten og minimalisering av utstyr og driftskostnader som nødvendiggjøres ved meget høye reaksjonstrykk.

Dersom reaksjonen utføres i den flytende fase, kan oppløsningsmidler eller fortynningsmidler for reaktantene anvendes. Mettede alifatiske hydrokarboner, f.eks. pentan, heksan, cykloheksan, dodekan, aromatiske forbindelser, fortrinnsvis de som er uten er alfa-hydrogen (som kan gjennomgå alkylering under reaksjonsbetingelsene) som f.eks. benzen og klorbenzen, er egnede. Dersom reaksjonen utføres i gassfasen, kan fortyn-

ningsmidler såsom alifatiske hydrokarboner, f.eks. metan, etan og/eller stort sett inerte gasser, f.eks. nitrogen, argon, foreligge.

Kontakttiden som er nødvendig for dimerisasjonsreaksjonen avhenger av flere faktorer som f.eks. katalysatorens aktivitet, temperaturen, trykket, 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 katalysator kan passende variere mellom 0,1 s og 24 h, skjønt mindre eller lengre kontakttider kan anvendes. Fortrinnsvis anvendes tider fra 1 min til 5 h. Når reaksjonen utføres på kontinuerlig måte, er det passende å uttrykke reaktanten/katalysator-kontakttiden ved romhastigheten regnet på vekt pr. time (WHSV), dvs. forholdet mellom vekten av reaktant som kommer i berøring med en gitt vekt katalysator pr. tidsenhet. Således vil et WHSV på 0,1-10 bli anvendt. Et WHSV på 0,5-5 foretrekkes, idet 1-4 WHSV er mest foretrukket for optimal katalysatorproduktivitet.

Produkter

De alkenske produkter ifølge oppfinnelsen har vist seg å være nyttige i en rekke forskjellige anvendelser som 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 oppfinnelsen og dens fordeler skal gis ved henvisning til de følgende eksempler.

EKSEMPLER

I hvert av de følgende eksempler ble typisk dimerisasjonen av propylen utført i en vanndampoppvarmet rørreaktor av 316 rustfritt stål (1,27 cm x 50,80 cm). Katalysatorsystemet (27 g, tetthet ca. 0,84 g/ml), avgrenset ovenfor og nedenfor med små

volumer av glassperler ble kombinert med 25 g av et inert stoff, dvs. ingen dimerisasjonskatalytisk aktivitet, for å fortynne katalysatorsystemet og således redusere og styre reaksjonshastigheten. Innholdet av rørreaktoren ble varmet opp til reaksjonstemperaturen på ca. 160°C ved et overtrykk på ca. 10,35 MPa og propylen ble pumpet inn i reaktoren med en hastighet av ca. 120 ml/h. Etter ca. 1,5 h reaksjonstid og for hver time deretter i de følgende 6 h, ble en prøve tatt og analysert ved gass/væske-kromatografi (GLC). Resultatene representerer analysen av den siste dimerisasjonsprøve som ble tatt.

Katalysatorbæreren ble fremstilt fra forskjellige mengder i handelen tilgjengelig vannfritt kaliumkarbonat (JT Baker, ACS reagenskvalitet), et silika/alumina med lavt overflateareal og avionisert vann. Tilstrekkelig mengde vann ble satt til de faste partikler for å danne en tykk pasta. Vanligvis ble ca. 2 ml vann satt til ca. 1 g fast materiale. Den tykke pasta ble grundig blandet og deretter tørket ved ca. 85°C i en vakuumovn i minst 2 h i nærvær av luft. Den tørkede pasta ble malt til ca. 6 mesh og kalsinert ved ca. 250°C i ca. 3 h i en oksygen-holdig atmosfære.

Den resulterende bærer ble tillatt å avkjøle og ble holdt på en temperatur av ca. 85°C i en oksygenfri atmosfære, på hvilket tidspunkt ca. 5 vektprosent fritt kalium, regnet på vekten av den endelige kalsinerte bærer, ble tilsatt. Katalysatorbæreren og katalysatorsystemet ble holdt under en tørr, inert atmosfære under og etter fremstillingen.

Katalysatorer og resultatene av de tilsvarende propylen-dimerisasjoner er angitt i tabellene I og II. Prosentvis propylenomsetning, slik den anvendes i tabellene I og II, er vektprosent av reaktantpropylen som ble omsatt til en hvilken som helst type reaksjonsprodukt. Prosent selektivitet er den vektprosent av produktet som var 4-metyl-1-penten (4MP1). Isomerforholdet, 4-metyl-1-penten/4-metyl-2-penten (4MP1/4MP2), er masseforholdet mellom 4MP1 og 4MP2 i sluttproduktet.

Isomerforholddataene er viktige fordi 4MP1, det ønskede produkt, og 4MP2, the uønskede produkt, er vanskelige å separere.

Eksempel I

Det silika/alumina med lavt overflateareal som anvendes i eksempel I, er av den porøse type og er tilgjengelig i handelen som produkt nr. SA5123, levert av Norton Chemical Process Products. De fysiske egenskaper av SA5123 er som følger: overflateareal 0,02-0,06 m^2/g, porevolum 0,13-0,26 ml/g, romvekt (partikkel) på 2,1-2,4 g/ml, pakningstetthet 1200-1360 kg/m^3 og porestørrelsefordeling på 10% større enn 200 μm, 30% større enn 27 μm, 50% større enn 15 μm, 70% større enn 10 μm og 90% større enn 5 μm. Den kjemiske sammensetning i vektprosent er 87% Al_2O_3, 11% SiO_2, 0,4% Na_2O, 0,5% Fe_2O_3, 0,3% TiO_2, 0,1% CaO, 0,2% MgO og 0,2% K_2O.

I alle forsøk var den katalysator som ble anvendt, ca. 5 vektprosent fritt kalium, regnet på vekten av den endelige kalsinerte bærer.

Tabell I

For-søk nr.	Bærer	Kataly-sator	Omset-ning, %	Selekti-vitet, %	4MP1/ 4MP2
101	K_2CO_3 + 20% SA5123*	5% K	28,2	86,5	15
102	K_2CO_3 + 40% SA5123*	5% K	23,5	82,8	9
103	K_2CO_3 + intet SA5123	5% K	21,9	88,0	19

* vektprosent, regnet på vekten av kaliumkarbonat som ble anvendt

Dataene i tabell I viser at den beste propylendimerisasjons-katalysator basert på høye nivåer av prosentvis omsetning er den i forsøk 101, skjønt andre sammensetninger er effektive propylendimerisasjonskatalysatorer. Forsøk 103, hvor et silika/alumina med lavt overflateareal er fraværende fra katalysatorbæreren, viser lavere prosentvis omsetning.

Eksempel II

Det silika/alumina med lavt overflateareal som ble anvendt i eksempel II, er en forglasset, ikke-porøs type og er tilgjengelig i handelen som Denstone 57, levert av Norton Chemical Process Products. Denstone 57 har et overflateareal på 0,011-0,016 m^2/g, fritt rom på 40%, partikkeltetthet 2,4 g/ml, Mohs hårdhet 6,5, bruddmodul ASTM C-133 på 55,2 MPa, lineær ekspansjonskoeffisient 9,5 x 10^{-6} m/m^oC og spesifikk varme ved 100°C på 0,25 kal/g. Den kjemiske sammensetning i vektprosent er 38% Al_2O_3, 56% SiO_2, 1,9% Fe_2O_3 + TiO_2, 1,7% MgO og CaO, og 1,9% Na_2O og K_2O.

I alle forsøk var den katalysator som ble anvendt, ca. 5 vektprosent fritt kalium, regnet på vekten av den endelige kalsinerte bærer.

Tabell II

Forsøk nr.	Bærer	Katalysator	Omsetning, %	Selektivitet, %	4MP1/4MP2
201	K_2CO_3 + 10% Denstone 57*	5% K	24,1	88,0	20
202	K_2CO_3 + 20% Denstone 57*	5% K	18,8	86,8	17
203	K_2CO_3 + intet Denstone 57	5% K	21,9	88,0	19

* vektprosent, regnet på vekten av kaliumkarbonat som ble anvendt

Dataene i tabell II viser at den beste samlede propylendimerisasjonskatalysator er den i forsøk 201, basert på høye nivåer av prosentvis omsetning, selektivitet og isomerforhold, skjønt andre sammensetninger er effektive propylendimerisasjonskatalysatorer.

Eksemplene er gitt bare for å vise utførelsen av oppfinnelsen og skal ikke anses å begrense oppfinnelsen eller de tilhørende krav på noen som helst måte.

PATENTKRAV

1. Katalysatorblanding, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

a) minst ett fritt alkalimetall, og

b) en bærer omfattende alkalimetallkarbonat, minst én forglasset silika/alumina-forbindelse med lavt overflateareal, og eventuelt minst èn karbonholdig forbindelse, èn eller flere promotorer, pigmenter, farger, bearbeidingsmidler, inerte fyllstoffer eller bindemidler,

hvor bæreren er blitt tørket ved en temperatur på 50-275°C, hvor komponent (a) er båret på komponent (b), hvor det forglassede silika/alumina har et overflateareal i området 0,001-1 m^2/g og et porevolum i området 0,001-1 ml/g, og er tilstede i en mengde på 3-15 vektprosent regnet på den samlede vekt av bæreren.

2. Blanding som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det frie alkalimetall er kalium.

3. Blanding som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det frie alkalimetall foreligger i en mengde på 1-20 vektprosent, regnet på den samlede vekt av bæreren.

4. Blanding 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 nevnte alkalimetallkarbonat er kaliumkarbonat.

5. Blanding som angitt i hvilke som helst av krav 2-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at kaliumkarbonatet foreligger i en mengde på 85-97 vektprosent.

6. Fremgangsmåte til fremstilling av en katalysatorbærer som angitt i hvilke som helst av krav 1, 4 og 5, k a r a k t e r i s e r t v e d

a) fremstilling av en tykk pasta som omfatter et alkali-

metallkarbonat, et forglasset silika/alumina med lavt overflateareal, og en væske,

b) dannelse av et partikkelformet produkt fra den nevnte pasta, og

c) kalsinering av det partikkelformede produkt.

7. Fremgangsmåte til fremstilling av en katalysatorblanding, k a r a k t e r i s e r t v e d at en bærer som angitt i hvilke som helst av krav 1, 4 eller 5 bringes i berøring med minst ett fritt alkalimetall.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den nevnte berøring utføres under en oksygenfri atmosfære og ved en temperatur som bevirker at alkalimetallet smelter.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 7 eller 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at det frie alkalimetall er som angitt i krav 2 eller 3.

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 7-9, k a r a k t e r i s e r t v e d at den ytterligere omfatter å bringe katalysatorsystemet i berøring med minst én promotor valgt fra findelt rustfritt stål, fritt kobber, fritt kobolt, findelt glass og blandinger derav.

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at alkalimetallkarbonatet er som angitt i krav 4.

12. Fremgangsmåte som angitt i krav 6 eller 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at det partikkelformede produkt er dannet ved

a) tørking av den tykke pasta for å fjerne stort sett all væske fra pastaen for dannelse av et tørt produkt,

b) knusing av det tørkede produkt fra trinn (a), og

c) oppsamling av et partikkelformet produkt med stort sett ensartet partikkelstørrelse.

13. Anvendelse av katalysatorblandingen som angitt i hvilke som helst av krav 1-5 og 7-9 for dimerisering av alkener.

14. Anvendelse som angitt i krav 13, hvor dimeriseringen omfatter en temperatur i området 80-200°C, et trykk i området 6,9-27,6 MPa, og en romhastighet i området 0,1-10, ved bruk av alkenske forbindelser med 3-30 karbonatomer.