



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **312343**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ B 01 J 32/22, C 07 C 2/34

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19954292	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1994.04.26, PCT/EP94/01430
(22) Inng. dag	1995.10.26	(85) Videreføringsdag	1995.10.26
(24) Løpedag	1994.04.26	(30) Prioritet	1993.04.28, EP, 93201229
(41) Alm. tilgj.	1995.10.26		
(45) Meddelt dato	2002.04.29		

(71) Patenthaver	Shell Internationale Research Maatschappij BV, Postbus 302, NL-2596 HR Haag, NL
(72) Oppfinner	Michael John Doyle, Amsterdam, NL Hero Jan Heeres, Amsterdam, NL
(74) Fullmektig	Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) **Benevnelse** **Katalysatorblanding for oligomerisering og ko-oligomerisering av alkener og anvendelse derav**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag** En katalysatorblanding omfatter en første komponent som er en substituert bis(cyklopentadienyl)titan-, -zirkonium- eller -hafnium-forbindelse, og inneholder også en substituent som er forbundet med metallet og som er istand til å reagere med et kation, og en andre komponent som er en forbindelse som har et omfangsrikt og labilt anion som i hovedsak er ikke-koordinerende under reaksjonsbetingelsene, og et kation, idet det substituerte bis-cyklopentadienyl-ligand-par er bis-tetrametyl-cyklopentadienyl.

Denne oppfinnelse angår en ny katalysatorblanding og anvendelse av blandingen ved oligomerisering og ko-oligomerisering av ett eller flere alkener, spesielt α -alkener. Mer spesielt angår oppfinnelsen oligomerisering av eten.

Polymerisasjonsprosesser for olefiner, inkludert alkener, så som fremstillingen av polyetylen fra eten, hvor det anvendes løselige katalysator-systemer av Ziegler-Natta-type, er velkjente. Spesielt er også oligomeriseringsprosesser for lavere olefiner til høyere olefiner velkjente. Fra GB-A-1 353 873 er det for eksempel kjent at C_4 - C_{20} lineære α -olefiner kan fremstilles fra eten ved oligomerisering i nærvær av en nikkelholdig katalysator. Produktet lineære α -olefiner, spesielt slike med 6-10 karbonatomer, er svært etterspurt som mellomprodukter ved fremstilling av detergenser, smøremiddel-additiver og polyolefiner.

Oligomeriseringsreaksjonen produserer imidlertid også produkter av mindre verdi, så som indre olefiner og forgrenede olefiner og olefiner med et antall karbonatomer som er utenfor området 4-24. Ved ytterligere bearbeiding omvandles disse biprodukter til de ønskede lineære α -olefiner.

Både i EP-A-0277003 og i EP-A-0277004 beskrives katalysatorblandinger for polymerisasjon og kopolymerisasjon av olefiner, omfattende en kombinasjon av en første komponent som er en bis(cyklopentadienyl)titan-, -zirkonium- eller -hafnium-forbindelse som inneholder en substituent som er bundet til metallet og som er istand til å reagere med et kation, og en andre komponent som er en forbindelse som har et omfangsrikt og labilt anion som i hovedsak er ikke-koordinerende under reaksjonsbetingelsene og et kation som er istand til å avgi et proton. De to cyklopentadienyl-grupper kan være substituerte. Produktene i henhold til disse dokumenter er virkelige polymerer med en molekylvekt over 100 000 (ved bestemmelse i eksemplene). Derfor rettes det ingen oppmerksomhet mot egenskaper som er viktige for olefiner med et antall karbonatomer på under 30, så som linearitet og posisjon for dobbeltbindingen.

Søkerens egne EP-A-0443686 og EP-B-0526943 beskriver begge fremgangsmåter for ko-oligomerisering av eten med minst ett annet α -olefin i nærvær av en katalysator-blanding som bredt beskrevet ovenfor, hvor én eller begge cyklopentadienyl-grupper kan være substituerte. Det foretrukne og eneste eksemplifiserte substituerte ligand-par er bis-pentametylcyklopentadienyl. Produkt-oligomerene inneholder likevel en betydelig andel av de mindre verdifulle forgrenede olefiner og indre olefiner.

Det er nå blitt funnet at katalysator-blandinger som beskrevet ovenfor, hvor ligand-paret er bis-tetrametylcyklopentadienyl, er spesielt nyttige ved oligomeriseringen eller ko-oligomeriseringen av eten og andre lavere alkener til høyere alkener, ved at de fører til en mer foretrukket fremstilling av de lineære α -alkener med 4-24 karbonatomer og mer spesielt 6-10 karbonatomer.

I henhold til dette tilveiebringer foreliggende oppfinnelse en katalysator-blanding som omfatter en første komponent som er en substituert bis(cyklopentadienyl)titan-, -zirkonium- eller -hafnium-forbindelse, og som også inneholder en substituent som er bundet til metallet og som kan reagere med et kation, og en
5 andre komponent som er en ionisk kombinasjon av et omfangsrikt anion som inneholder mange boratomer som i hovedsak er ikke-koordinerende under de anvendte reaksjonsbetingelser, med et kation, hvor det substituerte bis-cyklopentadienyl-ligand-par er bis-tetrametylcyklopentadienyl.

Den første komponent i katalysatorblandingen i henhold til oppfinnelsen er
10 fortrinnsvis en forbindelse med den generelle formel $(Cp^*)_2MR_1R_2$, hvor $(Cp^*)_2$ er bis-tetrametylcyklopentadienyl-ligand-paret, M er et metall valgt fra gruppen av titan, zirkonium eller hafnium og R_1 og R_2 er like eller forskjellige og valgt fra usubstituerte eller substituerte hydrokarbylgrupper, hydrogen og halogen.

Fortrinnsvis er R_1 og R_2 alkylgrupper, typisk med fra 1 til 5 karbonatomer,
15 så som metyl.

Foretrukne metaller er zirkonium eller hafnium.

Den mest foretrukne første komponent i katalysatorblandingen i henhold til foreliggende oppfinnelse er bis-tetrametylcyklopentadienyl-zirkonium-dimetyl.

Komplekser så som den første komponent i henhold til oppfinnelsen kan for
20 eksempel fremstilles på de måter som er beskrevet i "*Chemistry of Organo-Zirconium and Hafnium Compounds*", av Lappert et al., 1986, utgitt av John Wiley & Sons, Chichester, England.

Den andre komponent i katalysator-blandingen i henhold til oppfinnelsen er fortrinnsvis en ionisk kombinasjon av et omfangsrikt anion som inneholder mange
25 boratomer og et protonavgivende kation, idet anionet er slik at det i hovedsak er ikke-koordinerende ved de anvendte reaksjonsbetingelser. Det er således ment at anionet ikke bør koordinere eller i det minste bare koordinere svakt til bis(cyklopentadienyl)-metalldelen av den første komponent. Det borholdige ikke-koordinerende anion er fortrinnsvis et karborat-anion, egnet et karborat-anion med
30 formelen $B_{11}CH_{12}^-$. Slike karborater er kjente og kan fremstilles ved hjelp av fremgangsmåter så som fremgangsmåten ifølge Shelly et al, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 5955-5959. Andre omfangsrike borholdige anioner kan også anvendes, så som et tetrakis(fluorfenyl)-boranion. Det protonavgivende kation er fortrinnsvis et kvaternært ammonium-kation så som et trialkylammonium-kation,
35 for eksempel tri-n-butylammonium-kation.

Alternativt kan det anvendes et kation som ikke er protonavgivende, så som et metallkation, for eksempel et sølvion, eller et trifenylkarbenium-ion.

Katalysator-blandingen kan dannes ved å blande sammen de to komponenter, fortrinnsvis i løsning i et egnet løsemiddel så som toluen, klorbenzen, et

alkan eller et alken, for å danne et flytende katalysatorsystem. De to komponenter anvendes generelt i omtrent ekvimolare mengder, selv om molforholdet for den første komponent til den andre komponent kan variere innenfor området fra 0,1 til 5,0. I reaksjonsblandingen anvendes det vanligvis en slik mengde av

5 katalysatorsystemet at blandingen inneholder fra 10^{-1} til 10^{-7} gramatomer, spesielt fra 10^{-3} til 10^{-5} gramatomer av metallet pr. mol olefin som skal reageres.

Katalysatorblandingen kan dannes før den føres inn i reaksjonsbeholderen eller den kan dannes in situ.

Oppfinnelsen angår også anvendelse av denne katalysatorblanding ved

10 oligomerisering eller ko-oligomerisering, spesielt for fremstilling av lineære α -alkener med 4-24 karbonatomer, ved oligomerisering eller ko-oligomerisering av eten og/eller et α -alken med 3-10 karbonatomer. Oligomeriseringsreaksjonen i henhold til oppfinnelsen kan gjennomføres ved satsdrift eller kontinuerlig drift.

Oligomeriseringsreaksjonen gjennomføres generelt, men ikke nødvendigvis, i en inert væske som på egnet måte også er løsemiddel for katalysator-

15 komponentene. Det er egnet dersom reaksjonen gjennomføres ved en forhøyet temperatur, fortrinnsvis i området fra 20 til 175°C, mer foretrukket ved 50 til 150°C. Reaksjonen gjennomføres på egnet måte under betingelser med moderert forhøyet trykk, fortrinnsvis i området fra 100 til 10 000 kPa, mer fore-

20 trukket fra 500 til 6 000 kPa. De optimale betingelser når det gjelder temperatur og trykk som anvendes i et spesielt reaksjonssystem for å maksimere utbyttet av de ønskede lineære α -alkener kan lett finnes frem til av fagfolk, men det er blitt funnet at betingelser mellom 70 og 120°C og mellom 1 000 og 3 000 kPa er spesielt fordelaktig i dette henseende med katalysatorsystemene ifølge fore-

25 liggende oppfinnelse.

Utgangsreaktantene kan føres til reaktoren sammen med et inert for-

tynningsmiddel, så som nitrogen eller helium dersom reaktanten er gassformig, og et flytende løsemiddel, for eksempel det samme løsemiddel som for katalysator-

komponentene dersom reaktanten er i flytende form.

30 Reaksjonen gjennomføres fortrinnsvis i fravær av luft eller fuktighet.

Reaksjonstider fra 1 minutt til 5 timer er blitt funnet å være egnet, avhengig av aktiviteten for katalysatorsystemet og av reaksjonsbetingelsene. Etter en egnet reaksjonstid kan det tilsettes et konvensjonelt katalysator-deaktiverende middel, så som vann, metanol eller en annen alkohol, til reaksjonsblandingen dersom det

35 er ønsket, for å avslutte reaksjonen. Alternativt kan reaksjonen ganske enkelt avsluttes ved innføring av luft.

Produktet som består av blandede alkener er fortrinnsvis lineære α -alkener med en kjedelengde innenfor området 5 til 24 karbonatomer, idet de alkener som har mellom 6 og 10 karbonatomer i kjeden er spesielt foretrukket. De kan på

egnet måte utvinnes ved destillasjons- og separasjons-teknikker som er kjent innenfor fagområdet.

Om ønsket kan uomdannede utgangsmaterialer og oligomere produkter som har en molekylvekt utenfor den ønskede molekylvekt utvinnes, bearbeides om nødvendig og resirkuleres for å anvendes som utgangsmateriale i en på-

Oppfinnelsen skal illustreres ytterligere ved de følgende eksempler.

Eksempler 1 til 4: Oligomerisering av eten

Prosedyrene ble gjennomført under rigorøs utelukkelse av oksygen og fuktighet.

Katalysatorvæsker ble fremstilt ved oppløsning i 30 ml toluen som første komponent, 0,25 mmol $(Cp^*)_2MR_2$, hvor M er zirkonium, R_2 er dimetyl og $(Cp^*)_2$ er:

i sammenligningseksempel 1: bis-pentametylcyklopentadienyl;

i sammenligningseksempel 2: bis-metylcyklopentadienyl;

i sammenligningseksempel 3: bis-cyklopentadienyl;

i eksempel 4 : bis-tetrametylcyklopentadienyl;

og som andre komponent, i 70 ml, i alle tilfeller 0,05 mmol $Bu_3NHB_{11}CH_{12}$ (tri-n-butylammonium-1-karbadodekaborat).

Den andre komponent i den katalytiske blanding ble først anbrakt i en 500 ml autoklav, fulgt av at autoklaven ble satt under trykk med eten til 1 000 kPa og oppvarmet til 90°C.

Deretter ble reaksjonen startet ved tilsetning av den første komponent til den katalytiske blanding. Trykket ble holdt ved 1 000 kPa under reaksjonen ved kontinuerlige gjentilførsel av forbrukt eten.

Ved slutten av den på forhånd fastlagte reaksjonstid ble reaksjonen avsluttet ved vanninjeksjon. Produktfordelingen ble bestemt ved gass/væskerkromatografi.

Mengden av eten som ble forbrukt under reaksjonen, mengdene av C_4 , C_6 - C_{10} og C_{12+} olefiner som ble produsert og den vektprosentmessige fordeling av α -, β - og forgrenede heksener er angitt i tabell 1.

TABELL 1

Eksempel	1	2	3	4
Reaksjonstid (min)	3	103	102	23
Forbrukt eten (g)	25	25	25	25
Produkt C ₄ olefin (g)	0,9	2,0	1,6	1,2
Produkt C ₆₋₁₀ olefiner (g)	3,8	7,0	5,2	4,9
heksen (g)	1,1	2,3	1,7	1,4
Produkt C ₁₂₊ olefiner (g)	20,3	16,0	18,2	18,9
Fordeling av heksener (vekt%)				
1-heksen	81,8	57,9	43,5	98,8
2-heksen	17,6	39,4	53,2	1,1
2-etyl-1-buten	0,7	2,7	3,3	0,1

Eksempler 5 til 8: Ko-oligomerisering av eten med penten

- 5 Prosedyren i sammenligningseksempler 5-7 og i eksempel 8 var den samme som for henholdsvis sammenligningseksempler 1 til 3 og eksempel 4, med unntak av at første og andre komponent i katalysatorblandingen ble oppløst i 15, henholdsvis 60 ml toluen og at det sammen med den andre komponent ble injisert 210 mmol 1-penten (ko-monomer for reaksjon med etenet) i autoklaven.
- 10 Sammenligningseksempel 7 var forskjellig ved at mengdene av toluen og 1-penten som ble anvendt var henholdsvis 300 ml og 91 mmol.

Mengden av eten forbrukt under reaksjonen, mengdene C₄, C₆₊₈₊₁₀, C₇₊₉₊₁₁ og C₁₂₊ olefiner fremstilt og den vektprosentmessige fordeling av α -, β - og forgrenede heksener og heptener er angitt i tabell 2.

TABELL 2

Eksempel	5	6	7	8
Reaksjonstid (min)	4	150	30	38
Forbrukt eten (g)	25	25	34	25
Produkt C ₄ olefin (g)	0,2	0,8	5,0	1,2
Produkt C ₆₊₈₊₁₀ olefiner (g)	0,8	2,9	9,8	5,2
heksen (g)	0,2	1,0	4,3	1,6
Produkt C ₇₊₉₊₁₁ olefiner (g)	4,5	2,7	1,6	2,5
hepten (g)	1,4	1,0	0,8	0,8
Produkt C ₁₂₊ olefiner (g)	24,5	21,6	18,0	18,3
Fordeling av heksener (vekt%)				
1-heksen	89,8	60,3	36,0	98,8
2-heksen	10,2	38,9	62,4	1,1
2-etyl-1-buten	0,0	0,8	1,6	0,1
Fordeling av heptener (vekt%)				
1-hepten	86,3	57,6	36,2	97,6
2-hepten	13,4	31,6	55,7	1,1
2-etyl-1-penten	0,3	10,8	8,1	1,3

- 5 Fra disse eksempler er det tydelig at katalysatorblandinger i henhold til oppfinnelsen har den fordel i forhold til sammenligningskatalysatorblandinger dersom de anvendes ved oligomerisering av eten (eksempel 4) og ved ko-oligomerisering av eten og penten (eksempel 8) at de fremmer selektiviteten for reaksjonen mot reaksjonsprodukter i form av lineære α -olefiner og undertrykker
- 10 dannelsen av forgrenede og indre olefiner.

Patentkrav:

1. Katalysatorblanding omfattende en første komponent som er en substituert bis(cyklopentadienyl)titan-, -zirkonium- eller -hafnium-forbindelse, og som også

inneholder en substituent som er bundet til metallet og som kan reagere med et kation, og en andre komponent som er en ionisk kombinasjon av et omfangsrikt anion som inneholder mange boratomer som i hovedsak er ikke-koordinerende under de anvendte reaksjonsbetingelser, med et kation, k a r a k t e r i s e r t
5 v e d at det substituerte bis-cyklopentadienyl-ligand-par er bis-tetrametylcyklopentadienyl.

2. Katalysatorblanding ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den første komponent i katalysatoren er en forbindelse med den generelle formel $(Cp^*)_2MR_1R_2$, hvor $(Cp^*)_2$ er bis-tetrametyl-
10 cyklopentadienyl-ligand-paret, M er et metall valgt fra gruppen av titan, zirkonium eller hafnium og R_1 og R_2 er to like eller forskjellige grupper valgt fra usubstituerte eller substituerte hydrokarbylgrupper, alkyloksygrupper, hydrogen og halogen.

3. Katalysatorblanding ifølge krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at R_1 og R_2 er usubstituerte alkylgrupper med fra 1 til
15 5 karbonatomer.

4. Katalysatorblanding ifølge krav 3,
20 k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatorens første komponent er bis(tetrametylcyklopentadienyl)zirkonium-dimetyl.

5. Katalysatorblanding ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det borholdige ikke-koordinerende anion er et
25 karborat-anion.

6. Katalysatorblanding ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at karborat-anionet har formelen $B_{11}CH_{12}$.

30 7. Katalysatorblanding ifølge hvilket som helst av kravene 5-6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at kationet er et protonavgivende kation.

8. Katalysatorblanding ifølge krav 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det protonavgivende kation er et kvaternært
35 ammonium-kation.

9. Katalysator ifølge hvilket som helst av kravene 5-6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at kationet er et sølvion.

10. Anvendelse av en katalysatorblanding ifølge hvilket som helst av kravene 1-9 for fremstilling av lineære α -alkener med 4-24 karbonatomer, ved oligomerisering eller ko-oligomerisering av eten og/eller et α -alken med 3-10 karbonatomer.