

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 février 2017 (02.02.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/016688 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 31/14 (2006.01) *C07C 2/36* (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/058807

(22) Date de dépôt international :
20 avril 2016 (20.04.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1557248 29 juillet 2015 (29.07.2015) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison (FR).

(72) Inventeurs : BREUIL, Pierre-Alain; 0031 Rue Barrier,
69006 Lyon (FR). CHAUMET-MARTIN, Olivia; 0009
All des Iris, 69530 Brignais (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : NOVEL CATALYTIC COMPOSITION COMPRISING NICKEL AND A LIGAND OF THE PHOSPHINE COMPLEXED WITH NICKEL TYPE, AND USE THEREOF IN AN OLEFIN OLIGOMERISATION METHOD

(54) Titre : NOUVELLE COMPOSITION CATALYTIQUE À BASE DE NICKEL ET D'UN LIGAND DE TYPE PHOSPHINE COMPLEXÉ AU NICKEL ET SON UTILISATION DANS UN PROCÉDÉ D'OLIGOMÉRISATION DES OLÉFINES

(57) Abstract : The invention relates to a catalytic composition comprising: at least one nickel precursor with a degree of oxidation (+II) and containing a phosphine ligand complexed with nickel, at least one Lewis base, and at least one activating compound selected from the group containing the chlorinated or brominated compounds of hydrocarbylaluminium, either alone or in admixture, such that the molar ratio of the Lewis base and nickel-complexed phosphine ligand of the composition to the nickel is between 5 and 30. The invention also relates to the use of said catalytic composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition catalytique comprenant: au moins un précurseur de nickel de degré d'oxydation (+II) et contenant un ligand phosphine complexé au nickel, au moins une base de Lewis, et au moins un agent activateur choisi dans le groupe formé par les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium, pris seuls ou en mélange, tel que le rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine complexé au nickel de la composition sur le nickel soit compris entre 5 et 30. L'invention concerne également l'utilisation de la dite composition catalytique.



WO 2017/016688 A1

**NOUVELLE COMPOSITION CATALYTIQUE À BASE DE NICKEL ET D'UN
LIGAND DE TYPE PHOSPHINE COMPLEXÉ AU NICKEL ET SON UTILISATION
DANS UN PROCÉDE D'OLIGOMERISATION DES OLEFINES**

La présente invention concerne une nouvelle composition à base de nickel et son utilisation comme catalyseur dans des réactions de transformation chimique, et en particulier dans un procédé d'oligomérisation d'une charge oléfinique.

L'invention concerne également un procédé d'oligomérisation d'une charge d'oléfines comprenant la mise en contact de ladite charge avec la composition à base de nickel selon l'invention, et en particulier un procédé de dimérisation de l'éthylène en particulier en butène-1 mettant en œuvre ladite composition à base de nickel selon l'invention.

Art antérieur

La transformation de l'éthylène grâce à un catalyseur homogène au nickel est étudiée depuis 1950. Cette recherche a conduit au développement et à la commercialisation de différents procédés.

La mise au point de systèmes catalytiques capables de dimériser l'éthylène en butènes passe par le choix du métal et des ligands adaptés. Parmi les systèmes existant, plusieurs systèmes catalytiques à base de nickel utilisant des ligands de type phosphine ont été développés.

Ainsi le brevet US 5,237,118 B décrit un procédé d'oligomérisation de l'éthylène mettant en œuvre une composition catalytique comprenant un composé de nickel de degré d'oxydation zéro, un ligand phosphine dans des proportions variables par rapport au composé du nickel. Ce brevet décrit par ailleurs l'utilisation d'un acide organique fluoré pour la mise en œuvre du procédé d'oligomérisation.

Le brevet US 4,242,531 B décrit un procédé de dimérisation des oléfines et met en œuvre un système catalytique à base de composés de nickel chlorés de degré

d'oxydation +2 et d'un activateur de type alkylaluminium halogéné. Ce brevet vise la production de butènes-2.

Le brevet FR 1,547,921 décrit une composition catalytique à base d'halogénure de nickel et de phosphine qui nécessite une réduction préalable de la composition en vue de préparer le catalyseur actif. Les rendements en butènes sont de l'ordre de 63% C4 dont 3% de butène-1.

Le brevet FR 1, 588,162 décrit un procédé de dimérisation d'oléfines entre C2 et C4 mettant en œuvre un système catalytique comprenant un composé du nickel et une phosphine et en particulier des halogénures d'alkyles avec des rendements en butènes de l'ordre de 80%. Ce brevet vise la production de butènes-2.

Il existe donc toujours un besoin de développer de nouvelles compositions catalytiques plus performantes en termes de rendement et de sélectivité pour l'oligomérisation des oléfines, notamment pour la dimérisation de l'éthylène, en particulier en butène-1.

La demanderesse dans ses recherches a mis au point une nouvelle composition catalytique comprenant au moins un précurseur de nickel, de préférence halogéné, de degré d'oxydation (+II) et contenant un ligand phosphine complexé au nickel, au moins une base de Lewis, et au moins un agent activateur choisi dans le groupe formé par les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylealuminium, pris seuls ou en mélange, tel que le rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine complexé au nickel de la composition sur le nickel soit compris entre 5 et 30. Il a été constaté de manière surprenante que de telles compositions présentent des propriétés catalytiques intéressantes. En particulier, ces compositions présentent un bon couple rendement/sélectivité catalytique dans l'oligomérisation des oléfines, plus précisément dans la dimérisation de l'éthylène en butène-1.

Un objectif de l'invention est de fournir une nouvelle composition à base de nickel. Un autre objectif de l'invention est de proposer un nouveau système catalytique comprenant ladite composition pour des réactions de transformation chimique, en

particulier pour l'oligomérisation des oléfines, notamment la dimérisation de l'éthylène en butène-1.

Description détaillée de l'invention

Composition selon l'invention

5 La composition catalytique selon l'invention comprend :

- au moins un précurseur de nickel de degré d'oxydation (+II) contenant un ligand phosphine complexé au nickel,
- au moins une base de Lewis,
- et au moins un agent activateur choisi dans le groupe formé par les composés chlorés et bromés d'hydrocarbylaluminium, pris seuls ou en mélange,

10

tel que le rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine apporté par le précurseur de nickel sur le nickel apporté par ledit précurseur soit compris entre 5 et 30.

15

Le précurseur de nickel selon l'invention est avantageusement représenté par la formule suivante : $\text{NiX}_2(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$, dans laquelle les groupements R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, et choisis parmi les groupements aromatiques substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments, et/ou parmi les groupements hydrocarbyles cycliques ou non, substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments, et dans laquelle X est choisi parmi les halogènes tels que le chlore, le brome ou l'iode ou les groupements aromatiques substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments, et/ou parmi les groupements hydrocarbyles cycliques ou non, substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments, de préférence X est le chlore ou le brome.

20

25

Les groupements aromatiques R^1 , R^2 et R^3 du ligand phosphine $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ complexé au nickel sont de préférence choisis dans le groupe formé par les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylphényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-di-tert-butyl-4-

méthoxyphényle, 4-chlorophényle, 3,5-di(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphtyle, bisnaphtyle, pyridyle, bisphényle, furanyle, thiophényle.

Les groupements hydrocarbyles R^1 , R^2 et R^3 du ligand phosphine $PR^1R^2R^3$ complexé au nickel comprennent avantageusement 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 2 à 15 atomes de carbone, de manière préférée entre 3 et 10 atomes de carbone. De préférence, les groupements hydrocarbyles R^1 , R^2 et R^3 du ligand phosphine $PR^1R^2R^3$ complexé au nickel sont choisis dans le groupe formé par les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, *n*-butyle, *tert*-butyle, pentyle, cyclopentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, 2-éthylhexyle, benzyle, adamantyle.

Des précurseurs de nickel préférés sont choisis parmi le dichlorure de nickel bis(triméthylphosphine), le dichlorure de nickel bis(triéthylphosphine), le dichlorure de nickel bis(triisopropylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tri-*n*-butylphosphine), le dichlorure de nickel bis(triisobutylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tri-*tert*-butylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tripentylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tricyclopentylphosphine), le dichlorure de nickel bis(trihexylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tricyclohexylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tri(2-éthylhexyl)phosphine), le dichlorure de nickel bis(trioctylphosphine), le dichlorure de nickel bis(triphénylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tri(2-tolyl)phosphine), le dichlorure de nickel bis(tri(3-tolyl)phosphine), le dichlorure de nickel bis(tri(4-tolyl)phosphine), le dichlorure de nickel bis(tri(2-naphtyl)phosphine), le dichlorure de nickel bis(tribenzylphosphine), pris seul ou en mélange.

Les précurseurs de nickel décrits dans l'invention sont préparés selon des techniques connues de l'homme de l'art telles que celles décrites dans la publication *Organometallics*, 2014, 33, 2012-2018 ou le brevet US4176086.

La composition catalytique selon l'invention comprend en outre une base de Lewis. Au sens de la présente invention, on entend par « base de Lewis », toute entité chimique dont un constituant possède un doublet ou plus d'électrons libres ou non liants. Les bases de Lewis selon l'invention correspondent en particulier à toute

entité comprenant un atome d'oxygène, de phosphore ou d'azote possédant un doublet d'électrons libres ou non liants, ou une double liaison π capable de former avec le nickel une coordination de type η^2 , en particulier à toute entité comprenant un atome d'oxygène, de phosphore ou d'azote possédant un doublet d'électrons libres ou non liants.

La base de Lewis selon l'invention est de préférence choisie parmi le diéthyléther, le méthyle tert-butyléther, le tétrahydrofurane, le 1,4-dioxane, l'isoxazole, la pyridine, la pyrazine, la pyrimidine, et les phosphines de formule $PR^1R^2R^3$ dans laquelle les groupements R^1 , R^2 et R^3 , identiques entre eux, liés ou non entre eux, sont choisis parmi les groupements aromatiques substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments et/ou parmi les groupements aromatiques substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments, et de manière préférée parmi les phosphine de formule $PR^1R^2R^3$, R^1 , R^2 et R^3 ayant la définition précitée, la pyridine, le 1,4-dioxane et le tétrahydrofurane.

Les groupements aromatiques R^1 , R^2 et R^3 de la phosphine $PR^1R^2R^3$ sont de préférence choisis dans le groupe formé par les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylphényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-di-tert-butyl-4-méthoxyphényle, 4-chlorophényle, 3,5-di(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphthyle, bisnaphthyle, pyridyle, bisphényle, furanyle, thiophényle.

Les groupements hydrocarbyles R^1 , R^2 et R^3 de la phosphine $PR^1R^2R^3$ comprennent avantageusement 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 2 à 15 atomes de carbone, de manière préférée entre 3 et 10 atomes de carbone. De préférence, les groupements hydrocarbyles R^1 , R^2 et R^3 de la phosphine $PR^1R^2R^3$ sont choisis dans le groupe formé par les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, tert-butyle, pentyle, cyclopentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, 2-éthylhexyle, benzyle, adamantyle.

Selon l'invention, le rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine apporté par le précurseur de nickel sur le nickel apporté par ledit précurseur est compris entre 5 et 25, de préférence entre 5 et 20, de manière plus préférée entre 5 et 15. De préférence, ce rapport molaire est compris entre 6 et 30, de préférence entre 6 et 25, de manière plus préférée entre 6 et 20, de manière encore plus préférée entre 6 et 15.

Pour plus de clarté, il faut entendre dans la présente invention par l'expression de ce rapport molaire, que le nombre de moles de ligands phosphine présents dans le précurseur de nickel est pris en compte dans le calcul du rapport molaire, ainsi le nombre de moles de ligands phosphine apportées dans le précurseur de nickel est additionné au nombre de moles de base de Lewis dans la composition puis rapporté au nombre de moles de nickel apportées par le précurseur de nickel.

Avantageusement selon l'invention, le rapport molaire de l'agent activateur sur l'ensemble base de Lewis et phosphine apporté par le précurseur de nickel de la composition est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur ou égal à 2.

Selon l'invention, l'agent activateur mis en œuvre dans la composition catalytique selon l'invention est de préférence choisi dans le groupe formé par les composés chlorés et bromés d'hydrocarbylaluminium pris seuls ou en mélange.

De manière avantageuse, ledit agent activateur est choisi dans le groupe formé par le dichlorure de méthylaluminium (MeAlCl_2), le dichlorure d'éthylaluminium (EtAlCl_2), le sesquichlorure d'éthylaluminium ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$), le chlorure de diéthylaluminium (Et_2AlCl), le chlorure de diisobutylaluminium ($i\text{Bu}_2\text{AlCl}$), le dichlorure d'isobutylaluminium ($i\text{BuAlCl}_2$), pris seuls ou en mélange.

Selon l'invention, le rapport molaire de l'agent activateur sur le précurseur de nickel est de préférence supérieur ou égal à 5, de manière plus préférée supérieur ou égal à 6, et de préférence inférieur ou égal à 30, de préférence inférieur ou égal à 25, de manière plus préférée inférieur ou égal à 20.

Les rapports molaires cités dans la présente invention notamment par rapport au précurseur de nickel sont entendus et exprimés par rapport au nombre de moles de nickel apportées dans la composition catalytique.

5 Les compositions selon l'invention peuvent également éventuellement comprendre un solvant. On peut utiliser un solvant choisi parmi les solvants organiques et en particulier parmi les éthers, les alcools, les solvants chlorés et les hydrocarbures saturés, insaturés, aromatiques ou non, cycliques ou non. De préférence, le solvant est choisi parmi l'hexane, le cyclohexane, le méthylecyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane ou toute autre coupe hydrocarbure ayant des points d'ébullition
10 supérieurs à 70°C, de préférence compris entre 70°C et 200°C et de préférence compris entre 90°C et 180°C, les monooléfines ou di oléfines comportant de préférence 4 à 20 atomes de carbone, le cycloocta-1,5-diène, le benzène, le toluène, l'ortho-xylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, le dichlorométhane, le chlorobenzène, le méthanol, l'éthanol, purs ou en mélange, et les liquides ioniques. Dans le cas où le
15 solvant est un liquide ionique, il est avantageusement choisi parmi les liquides ioniques décrits dans les brevets US 6, 951,831 B2 et FR 2895406 B1.

Utilisation de la composition selon l'invention

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme catalyseur dans une réaction de transformation chimique, telle que la réaction d'hydrogénation,
20 d'hydroformylation, de couplage croisé ou d'oligomérisation des oléfines. En particulier, ces compositions sont utilisées dans un procédé d'oligomérisation d'une charge d'oléfines ayant avantageusement 2 à 10 atomes de carbone.

De préférence, le procédé d'oligomérisation est un procédé de dimérisation de l'éthylène, en particulier en butène-1.

25 Le procédé d'oligomérisation selon l'invention opère avantageusement en présence d'un solvant.

Le solvant du procédé d'oligomérisation peut être choisi parmi les solvants organiques et de préférence parmi les solvants chlorés et les hydrocarbures saturés,

insaturés, aromatiques ou non, cycliques ou non. En particulier, ledit solvant est choisi parmi l'hexane, le cyclohexane, le méthylecyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane, les monooléfines ou dioléfines comportant de préférence 4 à 20 atomes de carbone, le benzène, le toluène, l'ortho-xylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, le dichlorométhane, le chlorobenzène, purs ou en mélange, et les liquides ioniques. Dans le cas où ledit solvant de réaction est un liquide ionique, il est avantageusement choisi parmi les liquides ioniques décrits dans les brevets US 6, 951,831 B2 et FR 2895406 B1.

L'oligomérisation est définie comme la transformation d'une unité monomère en un composé ou mélange de composés de formule générale C_pH_{2p} avec $4 \leq p \leq 80$, de préférence avec $4 \leq p \leq 50$, de manière préférée avec $4 \leq p \leq 26$ et de manière plus préférée avec $4 \leq p \leq 14$.

Les oléfines utilisées dans le procédé d'oligomérisation sont des oléfines comportant de 2 à 10 atomes de carbone. De préférence, lesdites oléfines sont choisies parmi l'éthylène, le propylène, les n-butènes et les n-pentènes, seules ou en mélange, pures ou diluées.

Dans le cas où lesdites oléfines sont diluées, lesdites oléfines sont diluées par un ou plusieurs alcane(s) ou toute autre coupe pétrolière, tels qu'on les trouve dans des « coupes » issues des procédés de raffinage du pétrole ou de la pétrochimie, comme le craquage catalytique ou le craquage à la vapeur.

De manière préférée, l'oléfine utilisée dans le procédé d'oligomérisation est l'éthylène.

Lesdites oléfines peuvent venir de ressources non fossiles telles que la biomasse. Par exemple, les oléfines utilisées dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention peuvent être produites à partir d'alcools, et en particulier par déshydratation des alcools.

La concentration du nickel dans la solution catalytique est avantageusement comprise entre $1 \cdot 10^{-8}$ et 1 mol/L, et de préférence entre $1 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

Le procédé d'oligomérisation opère avantageusement à une pression totale comprise entre la pression atmosphérique et 20 MPa, de préférence entre 0,1 et 8 MPa, et à une température comprise entre -40 et +250°C, de préférence entre -20°C et 150°C.

5 La chaleur engendrée par la réaction peut être éliminée par tous les moyens connus de l'homme du métier.

Le procédé d'oligomérisation peut être conduit en système fermé, en système semi-ouvert ou en continu, avec un ou plusieurs étages de réaction. Une vigoureuse agitation est avantageusement mise en œuvre pour assurer un bon contact entre le ou les réactifs et le système catalytique.

10 Le procédé d'oligomérisation peut être mis en œuvre en discontinu. Dans ce cas, un volume choisi de la solution comprenant la composition selon l'invention est introduit dans un réacteur de préférence muni des dispositifs habituels d'agitation, de chauffage et de refroidissement.

15 Le procédé d'oligomérisation peut également être mis en œuvre en continu. Dans ce cas, la solution comprenant la composition selon l'invention est injectée dans un réacteur dans lequel réagit l'oléfine, de préférence avec un contrôle de la température.

20 La composition catalytique est détruite par tout moyen habituel connu par l'homme du métier, puis les produits de la réaction ainsi que le solvant sont séparés, par exemple par distillation. L'oléfine qui n'a pas été transformée peut être recyclée dans le réacteur.

25 Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans un réacteur à un ou plusieurs étages de réaction en série, la charge oléfinique et/ou la composition catalytique au préalable pré-conditionnée étant introduites en continu, soit dans le premier étage, soit dans le premier et un autre quelconque des étages. A la sortie du réacteur, la composition catalytique peut être désactivée, par exemple par injection d'une amine diluée ou non et/ou d'une solution aqueuse basique et/ou d'une solution

aqueuse acide. Les oléfines non converties et les alcanes éventuellement présents dans la charge sont ensuite séparés des oligomères par distillation.

Les produits du présent procédé peuvent trouver une application par exemple comme composants de carburants pour automobiles, comme charges dans un procédé d'hydroformylation pour la synthèse d'aldéhydes et d'alcools, comme
5 composants pour l'industrie chimique, pétrochimique, pharmaceutique ou la parfumerie et/ou comme charges dans un procédé de métathèse pour la synthèse de propylène et/ou comme charge d'un procédé assurant la production de butadiène via une déshydrogénation oxydante ou via une étape de catalyse métallique par
10 exemple.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES :

Mise en œuvre du test catalytique :

Le réacteur est préalablement séché sous vide et mis sous atmosphère
15 d'éthylène. 93 mL de n-heptane sont introduits dans le réacteur sous atmosphère d'éthylène. 6 mL d'une solution contenant le complexe de nickel dichlorure de nickel bis(tri-n-butylphosphine) $\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{nBu})_3)_2$ ou dichlorure de nickel bis(tricyclohexylphosphine) $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ (5 ou 10 μmol) et éventuellement la phosphine tri-n-butylphosphine ou $\text{P}(\text{nBu})_3$ ou tricyclohexylphosphine ou PCy_3 , la
20 pyridine ou le tétrahydrofurane (40, 80 ou 130 μmol) sont ensuite introduits dans le réacteur. Entre 1 et 2 g d'éthylène sont alors solubilisés dans le réacteur, l'agitation est lancée et la température programmée à 40°C. Apr ès dégazage du réacteur, la température est programmée à 45°C (température de test). 1 mL d'une solution de dichlorure d'éthylaluminium (75 ou 150 μmol) sont ensuite introduits. Le réacteur est
25 mis à la pression de test (20 bar). La consommation d'éthylène est suivie jusqu'à l'introduction de 50 g d'éthylène. L'alimentation en éthylène est alors coupée. La phase gaz est quantifiée et qualifiée par GC, la phase liquide est pesée, neutralisée et qualifiée par GC.

Test catalytiques**Exemples 1-3 : Etude du précurseur de nickel $\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{nBu})_3)_2$**

Entrée	Précurseur catalytique	base de Lewis (équ.)	Temps (min)	Masse C_2H_4 cons. (g)	% C4**	% C6	% C8 ⁺	% 1-C4***
1*	$\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{nBu})_3)_2$	-	7	50	92	8	0	5
2	$\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{nBu})_3)_2$	$\text{P}(\text{nBu})_3$ (8)	20	13	98	2	0	51
3	$\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{nBu})_3)_2$	PCy_3 (8)	30	21	98	2	0	66

$n_{\text{Ni}} = 5 \mu\text{mol}$, 15 équ. EtAlCl_2 , 45°C, 2 MPa, 100 mL *n*-heptane. * Exemple comparatif. cons.= consommé. équ= équivalent molaire, ** rendement en C4 correspondant pourcentage poids de la coupe C4 formé dans les produits, *** pourcentage de 1-C4 dans la coupe C4.

Exemples 4-10 : Etude du précurseur de nickel $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$

Entrée	Précurseur catalytique	base de Lewis (équ.)	Temps (min)	Masse C_2H_4 cons. (g)	% C4**	% C6	% C8 ⁺	% 1-C4***
4*	$\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$	-	6	45	85	13	2	40
5	$\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$	PCy_3 (8)	13	37	92	7	1	90
6 ^a	$\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$	PCy_3 (13)	23	35	95	5	0	95
7 ^a	$\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$	Pyridine (8)	8	43	89	10	1	71
8 ^a	$\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$	Pyridine (13)	7	12	96	4	0	97
9 ^a	$\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$	THF (8)	7	18	90	9	1	76
10 ^a	$\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$	THF (13)	10	11	96	4	0	96

$n_{\text{Ni}} = 5 \mu\text{mol}$, 15 équ. EtAlCl_2 , 45°C, 2 MPa, 100 mL *n*-heptane. * Exemple comparatif,

^a $n_{\text{Ni}} = 10 \mu\text{mol}$. cons.= consommé. équ= équivalent molaire, ** rendement en C4 correspondant pourcentage poids de la coupe C4 formé dans les produits,

*** pourcentage de 1-C4 dans la coupe C4.

On constate que les compositions catalytiques selon l'invention (entrées 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 et 10) permettent l'obtention d'une coupe butènes (C4) dans un rendement d'au moins 89 % et une sélectivité en butène-1 (1-C4) d'au moins 51% comparés aux compositions catalytiques non conformes à l'invention (entrées 1 et 4) qui présentent un rendement de 92% maximum en C4 et une sélectivité en butène-1 (1-C4) comprise entre 5 et 40%.

REVENDICATIONS

1. Composition catalytique comprenant :

- au moins un précurseur de nickel de degré d'oxydation (+II) contenant un ligand phosphine complexé au nickel,

5 - au moins une base de Lewis,

- et au moins un agent activateur choisi dans le groupe formé par les composés chlorés et bromés d'hydrocarbylaluminium, pris seuls ou en mélange,

tel que le rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine apporté par le précurseur de nickel sur le nickel apporté par ledit précurseur soit
10 compris entre 5 et 30.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le rapport molaire de l'agent activateur sur l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine apporté par ledit précurseur de nickel est supérieur ou égal à 1.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le précurseur de nickel
15 est représenté par la formule :



- avec les groupements R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, et choisis parmi les groupements aromatiques substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments, et/ou parmi les groupements
20 hydrocarbyles cycliques ou non, substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments,

- X choisi parmi les halogènes tels que le chlore, le brome ou l'iode ou les groupements aromatiques substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments, et/ou parmi les groupements hydrocarbyles cycliques ou non,
25 substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments.

4. Composition l'une des revendications précédentes dans laquelle le précurseur de nickel est choisi parmi le dichlorure de nickel bis(triméthylphosphine), le dichlorure de nickel bis(triéthylphosphine), le dichlorure de nickel bis(triisopropylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tri-n-butylphosphine), le
5 dichlorure de nickel bis(triisobutylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tri-tert-butylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tripentylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tricyclopentylphosphine), le dichlorure de nickel bis(trihexylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tricyclohexylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tri(2-éthylhexyl)phosphine), le dichlorure de nickel bis(trioctylphosphine), le
10 dichlorure de nickel bis(triphénylphosphine), le dichlorure de nickel bis(tri(2-tolyl)phosphine), le dichlorure de nickel bis(tri(3-tolyl)phosphine), le dichlorure de nickel bis(tri(4-tolyl)phosphine), le dichlorure de nickel bis(tri(2-naphtyl)phosphine), le dichlorure de nickel bis(tribenzylphosphine), pris seul ou en mélange.
- 15 5. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et phosphine apporté par ledit précurseur de nickel sur le nickel apporté par ledit précurseur est compris entre 5 et 25, de préférence entre 5 et 20, de manière plus préférée entre 5 et 15.
- 20 6. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la base de Lewis est choisie parmi le diéthyléther, le méthyle tert-butyléther, le tétrahydrofurane, le 1,4-dioxane, l'isoxazole, la pyridine, la pyrazine, la pyrimidine, et les phosphines de formule $PR'^1R'^2R'^3$ dans laquelle les groupements R'^1 , R'^2 et R'^3 , identiques entre eux, liés ou non entre eux, sont choisis parmi les groupements aromatiques substitués ou non et contenant ou
25 non des hétéroéléments et/ou parmi les groupements aromatiques substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments.

7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle les groupements aromatiques R'^1 , R'^2 et R'^3 de la phosphine $PR'^1R'^2R'^3$ sont choisis dans le groupe formé par les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylphényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-di-tert-butyl-4-méthoxyphényle, 4-chlorophényle, 3,5-di(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphtyle, bisnaphtyle, pyridyle, bisphényle, furanyle, thiophényle.
8. Composition selon la revendication 6 dans laquelle les groupements hydrocarbyles R'^1 , R'^2 et R'^3 de la phosphine $PR'^1R'^2R'^3$ comprennent 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 2 à 15 atomes de carbone, de manière préférée entre 3 et 10 atomes de carbone.
9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle les groupements hydrocarbyles R'^1 , R'^2 et R'^3 de la phosphine $PR'^1R'^2R'^3$ sont choisis dans le groupe formé par les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, *n*-butyle, *tert*-butyle, pentyle, cyclopentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, 2-éthylhexyle, benzyle, adamantyle.
10. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle l'agent activateur est choisi dans le groupe formé par les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium pris seuls ou en mélange.
11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle l'agent activateur est choisi dans le groupe formé par le dichlorure de méthylaluminium ($MeAlCl_2$), le dichlorure d'éthylaluminium ($EtAlCl_2$), le sesquichlorure d'éthylaluminium ($Et_3Al_2Cl_3$), le chlorure de diéthylaluminium (Et_2AlCl), le chlorure de diisobutylaluminium (iBu_2AlCl), le dichlorure d'isobutylaluminium ($iBuAlCl_2$), pris seuls ou en mélange.

12. Procédé d'oligomérisation d'une charge d'oléfines comprenant la mise en contact de ladite charge avec une composition selon l'une des revendications 1 à 11.
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel la charge comprend des oléfines ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 2 et 10.
- 5 14. Procédé selon la revendication 12 ou 13 conduit en système fermé, en système semi-ouvert, en continu ou en discontinu.
15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14 dans lequel la réaction est une réaction de dimérisation de l'éthylène.
- 10 16. Utilisation des produits du procédé selon l'une des revendications 12 à 15 comme composants de carburants pour automobiles, comme charges dans un procédé d'hydroformylation pour la synthèse d'aldéhydes et d'alcools, comme composants pour l'industrie chimique, pétrochimique, pharmaceutique ou la parfumerie et/ou comme charges dans un procédé de métathèse pour la synthèse de propylène et/ou comme charge d'un procédé assurant la production
- 15 de butadiène via une déshydrogénation oxydante ou via une étape de catalyse métallique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/058807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J31/14 B01J31/24 C07C2/36
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 211 738 A (GELSENBERG BENZIN AG [DE]) 11 November 1970 (1970-11-11) claims 1,3,5-8,14 page 1, right-hand column, line 77 - page 2, left-hand column, line 4 page 2, left-hand column, lines 5-50; examples 1a,2,3	1-16
A	US 3 485 892 A (GRIFFIN WILLIAM P JR ET AL) 23 December 1969 (1969-12-23) column 2, lines 1-16 column 8, lines 45-52; table I column 12, lines 42-61 ----- -/--	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 2016

Date of mailing of the international search report

24/06/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bork, Ana-Maria

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/058807

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 485 881 A (ZUECH ERNEST A) 23 December 1969 (1969-12-23) column 1, lines 43-65 column 2, lines 44-60 column 3, lines 26-65; examples I, IX, XVII-XIX -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/058807

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1211738	A	11-11-1970	AT 274756 B 25-09-1969
		BE 707002 A 01-04-1968	
		CH 495777 A 15-09-1970	
		DE 1568729 A1 26-03-1970	
		GB 1211738 A 11-11-1970	
		NL 6716739 A 10-06-1968	

US 3485892	A	23-12-1969	AT 289043 B 25-03-1971
		AT 299130 B 12-06-1972	
		BE 724189 A 20-05-1969	
		CH 539450 A 14-09-1973	
		FR 1599848 A 20-07-1970	
		GB 1219169 A 13-01-1971	
		SE 347438 B 07-08-1972	
		US 3485892 A 23-12-1969	

US 3485881	A	23-12-1969	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058807

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J31/14 B01J31/24 C07C2/36 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 1 211 738 A (GELSENBERG BENZIN AG [DE]) 11 novembre 1970 (1970-11-11) revendications 1,3,5-8,14 page 1, colonne de droite, ligne 77 - page 2, colonne de gauche, ligne 4 page 2, colonne de gauche, lignes 5-50; exemples 1a,2,3 -----	1-16
A	US 3 485 892 A (GRIFFIN WILLIAM P JR ET AL) 23 décembre 1969 (1969-12-23) colonne 2, lignes 1-16 colonne 8, lignes 45-52; tableau I colonne 12, lignes 42-61 ----- -/-	1-16
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 16 juin 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 24/06/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bork, Ana-Maria

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 485 881 A (ZUECH ERNEST A) 23 décembre 1969 (1969-12-23) colonne 1, lignes 43-65 colonne 2, lignes 44-60 colonne 3, lignes 26-65; exemples I, IX, XVII-XIX -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058807

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1211738	A	11-11-1970	AT 274756 B 25-09-1969
			BE 707002 A 01-04-1968
			CH 495777 A 15-09-1970
			DE 1568729 A1 26-03-1970
			GB 1211738 A 11-11-1970
			NL 6716739 A 10-06-1968

US 3485892	A	23-12-1969	AT 289043 B 25-03-1971
			AT 299130 B 12-06-1972
			BE 724189 A 20-05-1969
			CH 539450 A 14-09-1973
			FR 1599848 A 20-07-1970
			GB 1219169 A 13-01-1971
			SE 347438 B 07-08-1972
			US 3485892 A 23-12-1969

US 3485881	A	23-12-1969	AUCUN
