

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

290 322

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1995 - 2826

(22) Přihlášeno: 26.04.1994

(30) Právo přednosti:
28.04.1993 EP 1993/93201229

(40) Zveřejněno: 15.05.1996
(Věstník č. 5/1996)

(47) Uděleno: 09.05.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17.07.2002
(Věstník č. 7/2002)

(86) PCT číslo: PCT/EP94/01430

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 94/25416

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:
B 01 J 31/22
C 07 C 2/34

(73) Majitel patentu:

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B. V., Hague, NL;

(72) Původce vynálezu:

Doyle John Michael, Amsterdam, NL;
Heeres Jan Hero, Amsterdam, NL;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9, Praha 6,
16000;

(54) Název vynálezu:

**Katalyzátorová kompozice pro oligomerizaci a
ko-oligomerizaci alkenů**

(57) Anotace:

Katalyzátorová kompozice pro oligomerizaci a ko-oligomerizaci alkenů obsahuje první složku, kterou je substituovaná bis(cyklopentadienyl)sloučenina titanu, zirkonia nebo hafnia, obsahující také substituent, který je připojen ke kovu a který je schopen reakce s kationtem, a druhou složkou katalyzátoru, kterou je iontová kombinace objemného aniontu, obsahujícího více atomů boru, který je v podstatě nekoordinací za použitých reakčních podmínek, s kationtem, kde substituovaným bis-cyklopentadienylovým ligandovým párem je bis-tetramethylcyklopentadienyl.

CZ 290322 B6

Katalyzátorová kompozice pro oligomerizaci a ko-oligomerizaci alkenů

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká nové katalyzátorové kompozice a jejího použití v oligomerizaci a ko-oligomerizaci jednoho nebo více alkenů, zejména alfa-alkenů. Podrobněji se vynález týká oligomerizace ethenu.

10

Dosavadní stav techniky

Procesy polymerizace olefinů, včetně alkenů, jako je výroba polyethylenu z ethenu, kde se používají rozpustné katalyzátorové systémy typu Ziegler-Nata, jsou dobře známé. Zejména jsou 15 známé oligomerizační procesy nižších olefinů na vyšší olefiny. Například z GB-A-1 353 873 je známo, že C_4 - C_{20} lineární alfa-olefiny mohou být připraveny z ethenu oligomerizací za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího nikl. Získané lineární alfa-olefiny, zejména ty, které mají 6-10 atomů uhlíku, jsou většinou požadovány jako meziproducty při přípravě detergentů, aditiv do mazadel a polyolefinů.

20

Nicméně oligomerizační reakce také produkuje méně hodnotné produkty, jako jsou vnitřní olefiny a rozvětvené olefiny a olefiny, mající počet uhlíkových atomů mimo rozmezí 4-24. Při dalším zpracování mohou být tyto vedlejší produkty převedeny na požadované lineární alfa-olefiny.

25

EP- A-0 277 003 a EP-A-0 277 004 oba popisují katalyzátorové kompozice pro polymerizaci a kopolymerizaci olefinů, obsahující kombinaci první složky, kterou je bis(cyklopentadienyl)sloučenina titanu, zirkonia nebo hafnia, obsahující substituent, který je připojen ke kovu a který je schopen reakce s kationtem, a druhé složky, kterou je sloučenina, mající objemný 30 a labilní anion, který je v podstatě nekoordinační za reakčních podmínek a kation, schopný poskytnutí protonu. Dvě cyklopentadienylové skupiny mohou být substituovány. Produkty podle těchto dokumentů jsou pravé polymery, mající molekulovou hmotnost nad 100 000 (jak je stanoveno v příkladech). Není zde ale žádná zmínka o vlastnostech, které jsou důležité pro olefiny, mající počet atomů menší než 30, jako je linearita a poloha dvojné vazby.

35

Příhlašovatelovy EP-A-0 443 686 a EP-A-0 526 943 oba popisují metody pro ko-oligomerizaci ethenu s alespoň jedním jiným α -olefinem za přítomnosti katalyzátorové kompozice jak je výše široce popsána, kde mohou být jedna nebo obě cyklopentadienylové skupiny substituovány. Preferovaným a pouze jako příklad uvedeným substituovaným ligandovým párem je bis-penta- 40 methylcyklopentadienyl. Vyrobené oligomery stále obsahují podstatnou část méně hodnotných rozvětvených olefinů a vnitřních olefinů.

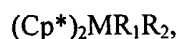
45

Nyní bylo zjištěno, že katalyzátorové kompozice jak jsou popsány výše, kde ligandovým párem je bis-tetramethylcyklopentadienyl, jsou zvláště vhodné při oligomerizaci nebo ko-oligomerizaci ethenu a jiných nižších alkenů na vyšší alkeny, při které působí tak, že je preferována produkce lineárních α -alkenů v rozmezí majícím 4 až 24 atomů uhlíku a zejména 6 až 10 atomů uhlíku.

Podstata vynálezu

V souladu s tím předložený vynález poskytuje katalyzátorovou kompozici, obsahující

- 5 – první složku, kterou je substituovaná bis(cyklopentadienyl)sloučenina titanu, zirkonia nebo hafnia, obsahující také substituent, který je připojen ke kovu a který je schopen reakce s kationtem, a
- 10 – druhou složkou katalyzátoru, kterou je iontová kombinace objemného aniontu, obsahujícího více atomů boru, který je v podstatě nekoordinační za použitých reakčních podmínek s kationtem, vyznačující se tím, že substituovaným bis-cyklopentadienylovým ligandovým párem je bis-tetramethylcyklopentadienyl.
- 15 První složkou katalyzátorové kompozice podle předloženého vynálezu je sloučenina obecného vzorce



20 kde

$(\text{Cp}^*)_2$ je bis-tetramethylcyklopentadienylový ligandový pár,

M je kov vybraný ze skupiny zahrnující titan, zirkonium nebo hafnium, a

25 R_1 a R_2 jsou dvě stejné nebo rozdílné skupiny vybrané z nesubstituovaného nebo substituovaného uhlovodíkového zbytku, alkoxyskupin, vodíku nebo halogenu.

Výhodně jsou R_1 a R_2 alkylové skupiny, obvykle mající 1 až 5 atomů uhlíku, jako je methyl.

30

Výhodné kovy jsou zirkonium nebo hafnium.

Nejpreferovanější první složkou katalyzátorové kompozice podle předloženého vynálezu je bis-tetramethylcyklopentadienylzirkoniumdimethyl.

35

Komplexy stejně jako je první složka podle vynálezu mohou být připraveny například způsoby popsány v „Chemistry of Organo-Zirconium and Hafnium Compounds“, Lappertem a spol., 1986, publikováno u John Wiley & Sons, Chichester, Anglie.

40

Druhou složkou katalyzátorové kompozice podle vynálezu je iontová kombinace objemného aniontu, obsahujícího více atomů boru a proton poskytujícího kationtu, kde anion je takový, že je v podstatě nekoordinační za použitých reakčních podmínek. Je tím míněno, že anion by neměl koordinovat, nebo alespoň jen slabě, ke skupině bis(cyklopentadienyl)kov první složky. Nekoordinačním aniontem, obsahujícím bor je výhodně karborátový anion, výhodně karborátový anion vzorce $\text{B}_{11}\text{CH}_{12}^-$. Takové karboráty jsou známy a mohou být připraveny metodami jako jsou ty, které popsal Shelly a spol. v J. Am. Chem. Soc., 107, 5955–5959 (1985). Mohou být rovněž použity jiné objemné bor obsahující anionty jako je tetrakis(fluorfenyl)borový anion. Kationtem, poskytujícím proton je výhodně kvartérní amoniový kation, jako je trialkylamoniový kation, například tri-n-butylamoniový kation.

50

Alternativně může být použit kation, který není dárce protonu jako je kation kovu, například stříbrný ion nebo trifenyلكarbeniový ion.

55

Katalyzátorová kompozice může být připravena vzájemným smísením dvou složek, výhodně v roztoku ve vhodném rozpouštědle jako toluen, chlorbenzen, alkan nebo alken, za vzniku

kapalného katalyzátorového systému. Dvě složky se obecně používají v podstatě v ekvimolárních množstvích, i když se může molární poměr první složky ke druhé složce měnit v rozmezí od 0,1 do 5,0. Obvykle se používá takové množství katalyzátorového systému v reakční směsi, že je obsaženo od 10^{-1} do 10^{-7} gramatomů, výhodně od 10^{-3} do 10^{-5} gramatomů kovu na mol olefinu, který má reagovat.

Katalyzátorová kompozice může být vytvořena před jejím zavedením do reakční nádoby, nebo může být vytvořena in situ.

Vynález také poskytuje použití této katalyzátorové kompozice při oligomerizaci nebo ko-oligomerizaci, zejména při přípravě lineárních α -alkenů, obsahujících 4 až 24 atomů uhlíku, oligomerizaci nebo ko-oligomerizaci ethenu a/nebo α -alkenů, majících 3 až 10 atomů uhlíku. Oligomerizační reakce podle tohoto vynálezu může být prováděna jako postup vsádkový nebo kontinuální.

Oligomerizační reakce se obecně, i když ne nezbytně, provádí v inertní kapalině, která je vhodná také jako rozpouštědlo pro katalyzátorové složky. Reakce se účelně provádí při zvýšené teplotě, výhodně v rozmezí od 20 do 175 °C, výhodněji od 50 do 150 °C. Reakce se výhodně provádí za podmínek mírně zvýšeného tlaku, výhodně v rozmezí od 100 do 10 000 kPa, výhodněji od 500 do 6000 kPa. Optimální podmínky teploty a tlaku použité v jednotlivém reakčním systému s cílem maximalizovat výtěžek požadovaných lineárních α -alkenů může snadno stanovit odborník v oboru, ale bylo zjištěno, že podmínky mezi 70 a 120 °C a mezi 1000 a 3000 kPa jsou zvláště výhodné s ohledem na katalyzátorový systém podle předloženého vynálezu.

Výchozí reaktanty mohou být dodávány do reaktoru spolu s inertním ředidlem jako je dusík nebo helium, je-li reaktant plynný a kapalným rozpouštědlem, například stejným rozpouštědlem jako pro katalyzátorové složky, je-li reaktant v kapalně formě.

Reakce se výhodně provádí za nepřítomnosti vzduchu nebo vlhkosti.

Jako vhodná byla nalezena reakční doba od 1 minuty do 5 hodin v závislosti na aktivitě katalyzátorového systému a na reakčních podmínkách. Po vhodné reakční době může být přidáno běžné, katalyzátor deaktivující činidlo, jako je voda, methanol nebo jiný alkohol, je-li to žádoucí za účelem ukončení reakce. Alternativně může reakce být jednoduše ukončena zavedením vzduchu.

Vyrobenými směsnými alkeny jsou výhodně lineární alfa-alkeny, mající délku řetězce v rozmezí od 5 do 24 atomů uhlíku, a zejména jsou preferovány ty z nich, které mají mezi 6 a 10 atomy uhlíku v řetězci. Výhodně mohou být získány destilací a separačními technikami v oboru známými.

Je-li to žádoucí, nezměněný výchozí materiál a oligomerní produkty, mající molekulovou hmotnost mimo požadovanou molekulovou hmotnost mohou být získány, zpracovány je-li to nezbytné a recyklovány pro použití jako výchozí materiál v následné oligomerizační reakci.

Vynález bude dále ilustrován následujícími příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 4: Oligomerizace ethenu

Postupy se provádějí za přísného vyloučení kyslíku a vlhkosti.

Katalyzátorové kapaliny byly připraveny rozpuštěním v toluenu, jako první složky, ve 30 ml, 0,25 mmol $(Cp^*)_2MR_2$, kde M je zirkonium, R_2 je dimethyl a $(Cp^*)_2$ je:

ve srovnávacím příkladu 1: Bis-pentamethylcyklopentadienyl;

ve srovnávacím příkladu 2: Bis-methylcyklopentadienyl;

ve srovnávacím příkladu 3: Bis-cyklopentadienyl;

a jako druhé složky, v 70 ml, ve všech případech 0,05 mmol, $Bu_3NHB_{11}CH_{12}$ (tri-n-butylamonium-1-karbadodekaborát).

Druhá složka katalytické kompozice byla nejprve vložena do autoklávu 500 ml, a pak byl autokláv natlakován ethenem na 1000 kPa a zahříván na 90 °C.

Následně byla reakce započata přidavkem první složky katalytické kompozice. Tlak byl udržován na 1000 kPa během reakce kontinuálním doplňováním spotřebovaného ethenu.

Na konci (předem stanovené) reakční doby byla reakce ukončena vstříknutím vody. Distribuce produktu byla stanovena plynově-kapalinovou chromatografií.

Množství ethenu spotřebovaného během reakce, množství produkovaných C_4 , C_6 – C_{10} a C_{12+} olefinů a % hmotn. distribuce alfa-, beta- a rozvětvených hexenů jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad	1	2	3	4
reakční doba (min)	1	103	102	23
spotřebovaný ethen (g)	25	25	25	25
produkt C_4 olefin (g)	0,9	2,0	1,6	1,2
produkt C_6 – C_{10} olefiny (g)	3,8	7,0	5,2	4,9
hexeny (g)	1,1	2,3	1,7	1,4
produkt C_{12+} olefiny (g)	20,3	16,0	18,2	18,9
distribuce hexenů (% hmotn.)				
1-hexen	81,8	57,9	43,5	98,8
2-hexen	17,6	39,4	53,2	1,1
2-ethyl-1-buten	0,7	2,7	3,3	0,1

Příklady 5 až 8: Ko-oligomerizace ethenu s pentenem

Postup ve srovnávacích příkladech 5–7 a v příkladu 8 byl stejný jako ve srovnávacích příkladech 1 až 3 a příkladu 4, s tím rozdílem, že první a druhá složka katalyzátorové kompozice byly rozpuštěny v 15 a 60 ml toluenu a že, spolu s druhou složkou bylo do autoklávu nastříknuto 210 mmol 1-pentenu (ko-monomer pro reakci s ethenem). Srovnávací příklad 7 se liší tím, že použité množství toluenu a 1-pentenu byla 300 ml a 91 mmol.

Množství ethenu spotřebovaného během reakce, množství produkovaných C₄, C₆₊₈₊₁₀, C₇₊₉₊₁₁ a C₁₂₊olefinů a % hmotn. distribuce alfa-, beta- a rozvětvených hexenů a heptenů jsou uvedena v tabulce 2.

5

Tabulka 2

Příklad	5	6	7	8
reakční doba (min)	4	150	30	38
spotřebovaný ethen (g)	25	25	34	25
produkt C ₄ olefin (g)	0,2	0,8	5,0	1,2
produkt C ₆₊₈₊₁₀ olefiny (g)	0,8	2,9	9,8	5,2
hexeny (g)	0,2	1,0	4,3	1,6
produkt C ₇₊₉₊₁₁ olefiny (g)	4,5	2,7	1,6	2,5
hepten (g)	1,4	1,0	0,8	0,8
produkt C ₁₂₊ olefiny (g)	24,5	21,6	18,0	18,3
distribuce hexenů (% hmotn.)				
1-hexen	89,8	60,3	36,0	98,8
2-hexen	10,2	38,9	62,4	1,1
2-ethyl-1-buten	0,0	0,8	1,6	0,1
distribuce heptenů (% hmotn.)				
1-hepten	86,3	57,6	36,2	97,6
2-hepten	13,4	31,6	55,7	1,1
2-ethyl-1-penten	0,3	10,8	8,1	1,3

Z těchto příkladů je zřejmé, že katalyzátorové kompozice podle vynálezu, jsou-li použity v oligomerizaci ethenu (příklad 4) a v ko-oligomerizaci ethenu a pentenu (příklad 8), mají výhodu proti výše uvedeným srovnávacím katalyzátorovým kompozicím v promotování selektivity reakce na reakční produkty alfa-olefinů a v potlačení tvorby rozvětvených a vnitřních olefinů.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

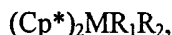
20

1. Katalyzátorová kompozice pro oligomerizaci a ko-oligomerizaci alkenů, obsahující první složku, kterou je substituovaná bis(cyklopentadienyl)sloučenina titanu, zirkonia nebo hafnia, obsahující také substituent, který je připojen ke kovu a který je schopen reakce s kationtem, a druhou složkou katalyzátoru, kterou je iontová kombinace objemného aniontu, obsahujícího více atomů boru, který je v podstatě nekoordinační za použitých reakčních podmínek, s kationtem, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že substituovaným bis-cyklopentadienylovým ligandovým párem je bis-tetramethylcyklopentadienyl.

25

2. Katalyzátorová kompozice podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že první složkou katalyzátoru je sloučenina obecného vzorce

30



kde

35

(Cp*)₂ je bis-tetramethylcyklopentadienylový ligandový pár,

M je kov vybraný ze skupiny zahrnující titan, zirkonium nebo hafnium, a

R_1 a R_2 jsou dvě stejné nebo rozdílné skupiny vybrané z nesubstituovaného nebo substituovaného uhlovodíkového zbytku, alkoxy skupin, vodíku nebo halogenu.

- 5 3. Katalyzátorová kompozice podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že R_1 a R_2 jsou nesubstituované alkylové skupiny obsahující 1 až 5 atomů uhlíku.
- 10 4. Katalyzátorová kompozice podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že první složkou katalyzátoru je bis(tetramethylcyklopentadienyl)zirkoniumdimethyl.
- 15 5. Katalyzátorová kompozice podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že bor obsahujícím nekoordinačním aniontem je karborátový anion.
- 15 6. Katalyzátorová kompozice podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že karborátový anion má vzorec $B_{11}C_{12}^-$.
- 20 7. Katalyzátorová kompozice podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kationtem je kation poskytující protony.
- 20 8. Katalyzátorová kompozice podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kationtem poskytujícím protony je kvartérní amoniový kation.
- 25 9. Katalyzátor podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kationtem je stříbrný ion.
- 25 10. Použití katalyzátorové kompozice podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9 pro přípravu lineárních alfa-alkenů obsahujících 4 až 24 atomů uhlíku oligomerizací nebo ko-oligomerizací ethenu a/nebo alfa-alkenů obsahujících 3 až 10 atomů uhlíku.

30

Konec dokumentu
