(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 140 775**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 10663**

(51) Int Cl[8] : ***B 01 J 23/24*** *(2022.01), B 01 J 21/06, 21/04, 21/02*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 17.10.22.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 19.04.24 Bulletin 24/16.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *IFP Energies nouvelles Etablissement public* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** ASENSIO REVERT Juan Manuel, MAGNA Lionel, FORGET Severine et CAMARATA Aurelie.

(73) **Titulaire(s) :** IFP Energies nouvelles Etablissement public.

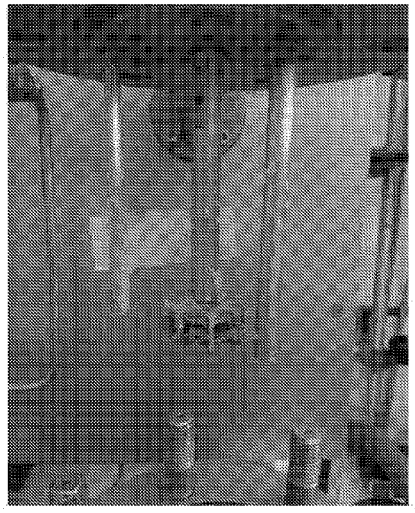
(54) **Nouvelle composition catalytique à base de chrome ou de titane supporté.**

(57) La présente invention concerne une composition catalytique pour l'oligomérisation sélective de l'éthylène, en particulier pour la trimérisation et/ou la tétramérisation de l'éthylène en respectivement hexène-1 et/ou octène-1, comprenant :

- au moins un précurseur métallique à base de chrome ou de titane ;
-au moins un support sous forme de méthylaluminoxane (MAO) solide ;
- au moins un additif sous forme d'un composé à base d'aluminium.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé d'oligomérisation, de préférence de tri- et/ou tétramérisation sélective de l'éthylène en respectivement hexène-1 et/ou octène-1, mettant en œuvre la composition catalytique selon l'invention.

Figure 3 à publier.



FR 3 140 775 - A1

Description

Titre de l'invention : Nouvelle composition catalytique à base de chrome ou de titane supporté

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne une nouvelle composition catalytique à base de chrome ou de titane supporté, et son utilisation pour l'oligomérisation sélective de l'éthylène, en particulier pour la trimérisation et/ou la tétramérisation de l'éthylène en respectivement hexène-1 et/ou octène-1.

[0002] L'invention concerne également un procédé d'oligomérisation d'éthylène, de préférence de trimérisation et/ou de tétramérisation de l'éthylène en respectivement hexène-1 et/ou octène-1, mettant en œuvre la composition catalytique selon l'invention.

Technique antérieure

[0003] Les alpha-oléfines linéaires (LAOs) comportant de 4 à plus de 20 atomes de carbone sont des matières premières importantes pour la fabrication d'intermédiaires pétrochimiques. Malgré le large éventail d'applications, la demande mondiale en LAOs est essentiellement dominée par les α-oléfines à chaîne courte comme le butène-1, l'hexène-1 et l'octène-1 qui peuvent être utilisés comme co-monomères pour l'industrie des polymères. L'offre mondiale de LAOs est essentiellement couverte par deux types de procédés d'oligomérisation de l'éthylène utilisant des catalyseurs homogènes : les procédés dits « full range » qui produisent une large distribution d'oléfines (généralement de C4 à C30), et les procédés sélectifs dits « on purpose » qui ne produiront qu'une seule α-oléfine (1-butène, 1-hexène ou 1-octène). Cependant, comme la demande en LAOs à chaîne courte de C4 à C10 croît plus rapidement que celle de la gamme des C10+, d'importants progrès ont récemment été réalisés pour contrôler la distribution des produits vers des distributions d'α-oléfines plus courtes ou même pour produire sélectivement une seule α-oléfine. Dans ce domaine, la tétramérisation de l'éthylène en octène-1 par un catalyseur homogène à base de chrome a conduit à de nombreux développements ces dernières années (P.W.N.M. van Leeuwen et al., Coordination Chemistry Reviews 255 (2011) 1499–1517). Parmi les systèmes connus pour conduire à la production sélective d'octène-1, on peut citer par exemple les systèmes décrits dans les documents WO2004056477, WO2004056478 ou encore WO2004056479. Ces catalyseurs utilisent un précurseur métallique à base de Cr(III) associé à un ligand PNP (comme par exemple $Ph_2PN(iPr)PPh_2$) activé in situ par un aluminoxane (MAO : MethylAluminOxane ; MMAO : Modified MethylAluminOxane…). Ils conduisent à la production "sélective" d'octène-1 (> 65% de sé-

lectivité). D'autres systèmes catalytiques à base de Cr ont par la suite été développés, on peut citer à titre d'exemples les documents WO2010034102, WO2011156892 ou WO2011108772. La trimérisation de l'éthylène en hexène-1 par des complexes à base de titane est également un domaine en pleine expansion. On peut citer à titre d'exemples le système développé par la Deutch Polymer Institute ([(η^5Cp-CMe_2-C_6H_5)$TiCl_3$] / MAO ; Angew Chem Int Ed, 2001, 40, 2516-2519) ou encore un système plus récent développé par la société MITSUI ([(ArOImineOMe)$TiCl_3$/MAO ; Organometallics, 2010, 29, 2394-2396).

[0004] Le principal inconvénient des systèmes catalytiques à base de chrome ou de titane pour l'oligomérisation de l'éthylène est la formation en quantité non négligeable de polymères, parallèlement à celle de l'oléfine ciblée (hexène-1 et/ou octène-1). Cette formation de polymères peut être à l'origine d'une désactivation rapide du catalyseur et d'une difficulté accrue d'opérabilité du procédé. Dans ce domaine, une première approche, héritée des polymeristes (habitués à gérer de grande quantité de polymère dans leur procédé), consiste à supporter le catalyseur homogène sur un support inorganique, pour notamment maîtriser la morphologie du polymère formé. La transposition de cette stratégie à l'oligomérisation de l'éthylène a notamment été décrite par R. Duchateau avec l'utilisation d'un MAO supporté sur silice pour la trimérisation sélective de l'éthylène en hexène-1 par des complexes de titane (ACS Catalysis, 2015, 5, 5068-5076). Le polymère produit lors de cette transformation se présente sous la forme d'un solide non collant, de morphologie contrôlée réduisant significativement l'encrassement du réacteur.

[0005] Le but de la présente invention est de fournir une nouvelle composition catalytique pour l'oligomérisation de l'éthylène s'affranchissant des problèmes des compositions catalytiques classiques de l'art antérieur et notamment celles comprenant un co-catalyseur MAO en phase homogène ou la mise en œuvre d'un co-catalyseur MAO supporté sur un support inorganique.

[0006] La demanderesse a démontré de façon surprenante qu'une composition comprenant un précurseur métallique à base de chrome ou de titane, un MAO solide en tant que support, et un additif sous forme d'un composé à base d'aluminium, permet d'obtenir une composition catalytique active et sélective en oligomérisation de l'éthylène (tri- et tétramérisation de l'éthylène en respectivement hexène-1 et octène-1), tout en permettant le contrôle de la morphologie des sous-produits de type polymère, résolvant ainsi la problématique d'encrassement des réacteurs.

[0007] Un MAO solide est un polyaluminoxane de degré de polymérisation supérieur à celui d'un MAO classique. Il est généralement insoluble dans les solvants organiques traditionnels et peut être directement utilisé comme support pour la formation du catalyseur. De tels MAO solides sont notamment commercialisés par la société TOSOH

FINECHEM CORPORATION et décrits par exemple dans les documents US20110282017, US2015057418 ou US2018355077.

Résumé de l'invention

[0008] La présente invention concerne une composition catalytique pour l'oligomérisation sélective de l'éthylène, en particulier pour la trimérisation et/ou la tétramérisation de l'éthylène en respectivement hexène-1 et/ou octène-1, comprenant :

[0009] - au moins un précurseur métallique à base de chrome ou de titane ;

[0010] - au moins un support sous forme de méthylaluminoxane (MAO) solide ;

[0011] - au moins un additif sous forme d'un composé à base d'aluminium.

[0012] Un avantage de la composition catalytique selon la présente invention est notamment de contrôler la morphologie des sous-produits polymériques formés, permettant ainsi leur élimination aisée du réacteur, tout en maintenant un niveau élevé de productivité et de sélectivité en hexène-1 et ou octène-1.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0013] Selon la présente invention, l'expression « compris entre … et … » et « entre …. et … » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'est pas le cas et que les valeurs limites ne sont pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

[0014] Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeurs préférées de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférée.

[0015] Dans la suite, des modes de réalisation particuliers de l'invention peuvent être décrits. Ils pourront être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaisons lorsque c'est techniquement réalisable.

Précurseurs métalliques

[0016] On entend par « précurseur métallique » : un composé comprenant un centre métallique et au moins un ligand qui peut être chargé ou neutre, organique ou inorganique, qui possède la capacité d'interagir avec le support par interaction ionique pour former le catalyseur.

Précurseur à base de Cr

[0017] La composition selon la présente invention comprend au moins un précurseur métallique à base de chrome, de préférence choisi parmi un sel de chrome (II) ou de chrome (III).

[0018] De préférence, le précurseur métallique à base de chrome comprend un ou plusieurs

anions identiques ou différents choisis dans le groupe formé par les halogénures, les carboxylates, les acétylacétonates, les anions alkoxy et aryloxy. Le composé chrome peut-être un sel de chrome (II) ou de chrome (III), mais aussi un sel de degré d'oxydation différent pouvant comporter un ou plusieurs anions identiques ou différents tels que par exemple des halogénures, des carboxylates, des acétylacétonates, des anions alkoxy ou aryloxy.

[0019] De préférence, les anions halogénures sont choisis parmi le chlorure, le bromure, le fluorure ou l'iodure.

[0020] De préférence, les anions carboxylates sont choisis parmi les carboxylates ayant une chaine alkyle linéaire ou ramifié en C_3-C_{20}, de préférence en C_3-C_{15}, de préférence en C_4-C_{12}, de préférence C_5-C_{10}, de préférence ladite chaine alkyle est substituée ou non par un ou plusieurs atomes de fluor, de chlore ou de brome.

[0021] De préférence, les anions alkoxy sont choisis parmi les alkoxy ayant une chaine alkyle en C_1-C_{20}, linéaire, ramifiée, cyclique ou non-cyclique, de préférence en C_2-C_{15}, de préférence en C_3-C_{12}, de préférence C_4-C_{10}, de préférence ladite chaine alkyle est substituée ou non par un ou plusieurs atomes de fluor, de chlore ou de brome.

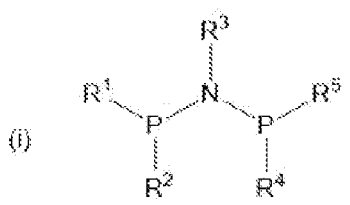
[0022] De préférence, les anions aryloxy sont choisis parmi les aryloxy ayant un groupement aryl en C_5-C_{30}, de préférence en C_5-C_{20}, de préférence en C_6-C_{15}, de préférence C_6-C_{12}, de préférence ledit groupement aryle est substitué ou non par un ou plusieurs atomes de fluor, de chlore ou de brome.

[0023] Dans un mode de réalisation, Les composés du chrome utilisés dans l'invention sont les composés de chrome (III), mais un composé de chrome (I) ou de chrome (II) peut aussi convenir. A titre d'exemples non limitatifs on peut citer l'acétylacetonate de Cr (III), le trifluoro-acétylacétonate de Cr (III), l'hexafluoroacétylacétonate de Cr (III), l'acétate de Cr (III), le 2-ethylhexanoate de Cr (III), l'heptanoate de Cr (III), le naphthénate de Cr (III), le chlorure de Cr (III), le bromure de Cr (III), pris seuls ou en mélange, pur ou dilués. Les dérivés précurseurs de Cr préférés sont l'acetylacétonate de Cr (III), le 2-ethylhexanoate de Cr (III) et l'heptanoate de Cr (III).

[0024] Dans un mode de réalisation, lorsque la composition selon la présente invention comprend au moins un précurseur métallique à base de chrome, celle-ci peut comprendre en outre au moins un ligand hétéroatomique.

[0025] Avantageusement, ledit ligand hétéroatomique répond à la formule générale (i) :

[0026] [Chem.1]



(i)

[0027] dans laquelle

[0028] R^1, R^2, R^3, R^4 et R^5 sont identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, sont choisis parmi un groupement alkyle cyclique ou non, ayant de 1 à 15 atomes de carbone (en C_1-C_{15}), contenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments et un groupement aryle substitué ou non ayant entre 4 et 15 atomes de carbone (en C_4-C_{15}) contenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments.

[0029] De préférence, lesdits hétéroélements sont choisis parmi l'iode, le brome, le chlore, le fluor, l'azote, le soufre et/ou l'oxygène.

[0030] De préférence, R^1, R^2, R^3, R^4 et R^5 sont identiques ou différents, choisis parmi un groupement alkyl en C_1-C_{10}, un groupement cycloalkyle en C_3-C_{10}, un groupement aryle en C_5-C_{15}.

[0031] De préférence, R^1, R^2, R^3, R^4 et R^5 sont identiques ou différents, choisis parmi un groupement alkyl en C_1-C_6, un groupement cycloalkyle en C_3-C_6, un groupement aryle en C_5-C_{12}.

[0032] De préférence, les groupements R^1, R^2, R^3, R^4 et R^5 sont identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, choisis parmi les groupements méthyl, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, ter-butyle, pentyle, cyclopentyle, hexyle, cyclohexyle, adamantyle substitués ou non ; et/ou les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropylphényle, 4-methoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 2-chlorophényle, 3-chlorophényle, 4-chlorophényle, 2-fluorophényle, 3-fluorophényle, 4-fluorophényle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-di(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphtyle, bis-naphtyle, pyridyle, furanyle, thiophényle.

[0033] De manière préférée, les ligands hétéroatomique sont choisis parmi : $(phenyl)_2$ PN(methyl)P$(phenyl)_2$, $(phenyl)_2$PN(i-propyl)P$(phenyl)_2$,$(phenyl)_2$ PN(phényl)P$(phenyl)_2$,$(2\text{-methoxyphenyl})_2$PN(i-propyl)P$(phenyl)_2$, $(2\text{-methoxyphenyl})_2$PN(i-propyl)P$(2\text{-methoxyphenyl})_2$, $(4\text{-methoxyphenyl})_2$ PN(i-propyl)P$(4\text{-methoxyphenyl})_2$, $(2\text{-fluorophenyl})_2$PN(i-propyl)P$(2\text{-fluorophenyl})_2$, (2-fluorophenyl)(phenyl)PN(i-propyl)P$(2\text{-fluorophenyl})_2$, (2-fluorophenyl)(phenyl)PN(i-propyl)P(2-fluorophenyl)(phenyl), (2-fluorophenyl)(phenyl)PN(i-propyl)P$(phenyl)_2$.

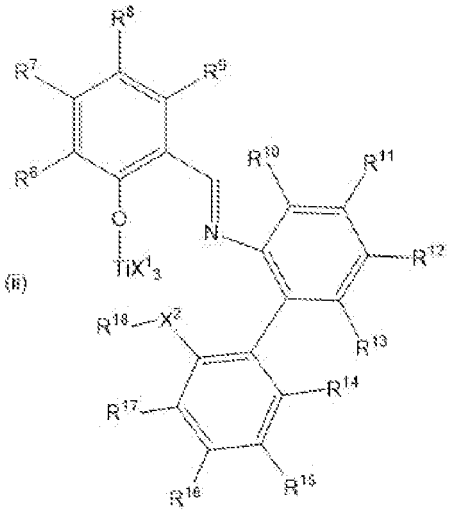
[0034] De manière très préférée, le ligand hétéroatomique est choisi parmi le $(phenyl)_2$ PN(i-propyl)P$(phenyl)_2$ et le $(2\text{-fluorophenyl})_2$PN(i-propyl)P$(2\text{-fluorophenyl})_2$.

[0035] De préférence, le rapport molaire du ligand hétéroatomique sur le précurseur métallique à base de chrome, noté LH/Cr, est compris entre 0,5 et 10, de préférence entre 0,8 et 6, de manière préférée entre 1,0 et 4,0, de manière très préférée entre 1,2 et 2,0.

Précurseur à base de Ti

[0036] La composition selon la présente invention comprend au moins un précurseur métallique à base de titane, de préférence choisi parmi un complexe de coordination de Ti(IV) répondant à la formule (ii) :

[0037] [Chem.2]



[0038] dans laquelle

[0039] R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} et R^{18} sont identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, et sont choisis parmi un groupement hydrure, un groupement fluorure, un groupement chlorure, un groupement bromure, un groupement alkyle cyclique ou non ayant de 1 à 15 atomes de carbone (en C_1-C_{15}) comprenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments et/ou un ou plusieurs groupements aryle substitués ou non ayant entre 4 et 15 atomes de carbone (en C_4-C_{15}) comprenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments, ou un groupement aryle substitué ou non ayant entre 4 et 15 atomes de carbone (en C_4-C_{15}) comprenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments.

[0040] De préférence, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16} et R^{17} sont identiques et ils sont choisis parmi l'hydrure, le méthyle, l'éthyle ou le fluorure. De manière très préférée, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16} et R^{17} sont identiques et ils sont choisis parmi l'hydrure.

[0041] De préférence, R^{18} est choisi parmi un groupement alkyl en C_1-C_6, un groupement cycloalkyle en C_3-C_6 ou aryle substitué ou non en C_4-C_{15} comprenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments. De manière préférée R^{18} est choisi parmi les groupements méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, ter-butyle, pentyle, cyclopentyle, hexyle, cyclohexyle, adamantyle substitués ou non ; ou dans un mode réalisation les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropylphényle, 4-methoxy-3,5-diméthylphényle,

3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 2-chlorophényle, 3-chlorophényle, 4-chlorophényle, 2-fluorophényle, 3-fluorophényle, 4-fluorophényle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-di(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphtyle, bis-naphtyle, pyridyle, furanyle, thiophényle. De manière très préférée, R^{18} est choisi parmi un groupement méthyle.

[0042] De préférence, R^6 et R^8 sont identiques ou différents, choisis parmi un groupement alkyl en C_1-C_{10}, un groupement cycloalkyle en C_3-C_{10} ou un groupement aryle substitué ou non en C_4-C_{15} contenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments. De préférence, R^6 et R^8 sont identiques ou différents, choisis parmi un groupement alkyl en C_1-C_6, un groupement cycloalkyle en C_6-C_{10} ou un groupement aryle substitué ou non en C_4-C_6 contenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments. De manière préférée, R^6 et R^8 sont identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, choisis parmi les groupements méthyl, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, ter-butyle, pentyle, cyclopentyle, hexyle, cyclohexyle, adamantyle, phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropylphényle, 4-methoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 2-chlorophényle, 3-chlorophényle, 4-chlorophényle, 2-fluorophényle, 3-fluorophényle, 4-fluorophényle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-di(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphtyle, bis-naphtyle, pyridyle, furanyle, thiophényle substitués ou non. De manière très préférée, R^6 et R^8 sont identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, choisis parmi les groupements, ter-butyle ou adamantyle.

[0043] Les 3 groupement X^1 sont identiques ou différents entre eux, et ils sont choisis parmi un groupement anionique. À titre d'exemples non limitatifs on peut citer le fluorure, le chlorure, le bromure, l'iodure, l'hydroxyde, le méthyl, le n-éthyle, le n-propyle, le i-propyle, le n-butyle, le i-butyle, le ter-butyle, le pentyle, le cyclopentyle, l'héxyle, le cyclohexyle, le méthoxyle, l'éthoxyle, le propoxyle, le formiate, l'acétate, le propionate ou le carbonate. De manière préférée, les groupements X^1 sont identiques et ils sont choisis parmi un groupement chlorure, bromure ou iodure. De manière très préférée, les groupements X^1 sont des chlorures.

[0044] Le groupement X^2 est défini par un hétéroatome coordinnant. Ledit hétéroélement est choisi parmi l'azote, le phosphore, le soufre ou l'oxygène. De manière préférée, le groupement X^2 est choisi parmi l'oxygène.

Support sous forme de MAO solide

[0045] Le support permet lors de l'utilisation de la composition catalytique la formation du catalyseur via des interactions ioniques entre le précurseur métallique et le support, une telle structure de catalyseur peut être appelée cation flottant. La réaction de catalyse est opérée en surface ou dans les pores du catalyseur formé.

[0046] La composition catalytique selon la présente invention comprend au moins un support sous forme de méthylaluminoxane (MAO) solide.

[0047] La description d'un MAO solide utilisable dans la composition catalytique selon l'invention ainsi que son procédé de fabrication peut être trouvée dans les documents US20110282017, US2015057418 ou US2018355077 au nom de la société TOSOH FINECHEM CORPORATION, ou le document US6518445 au nom de la société ALBEMARLE CORPORATION.

[0048] Les termes « MAO solide » ou « méthylaluminoxane solide » seront utilisés de manière équivalente. Le MAO solide par définition est un composé particulaire qui, à température ambiante (30 °C ou inférieure), se présente sous forme d'une suspension solide dans les solvants de type hydrocarbure (aromatique ou paraffinique), comme par exemple, le toluène, cyclohexane, le pentane, l'heptane, etc. Tout MAO solide insoluble dans un solvant hydrocarbure peut jouer le rôle de support selon l'invention.

[0049] Le MAO solide comprend avantageusement des chaines polymériques (PMAO) formée par des atomes d'Al, d'O et des groupements méthyles (-Me ou $-CH_3$) définies par la formule (iii) ci-dessous :

[0050] [Chem.3]

(iii) $-[(Me)AlO]_n-$

[0051] dont n peut avantageusement prendre une valeur comprise entre 1 et 60, de préférence entre 10 et 50. Le MAO solide comprend essentiellement des chaines PMAO selon la formule (iii), mais peut également comprendre dans sa structure du tri-méthylaluminium associé libre ou en interaction avec les chaines de PMAO. Le PMAO peut avoir une structure linéaire, cyclique ou ramifié, tant que les chaines poly-mériques satisfont à la formule (iii).

[0052] Le MAO solide utilisé dans cette invention peut contenir du PMAO de structure linéaire et/ou ramifiée, mais également des fragments cycliques et des molécules ré-siduelles du solvant en interaction avec le TMA.

[0053] Avantageusement, le taux d'aluminium massique du MAO solide est compris entre 36 et 52% massique. Cela assure que le MAO solide possèdera des bonnes propriétés telles qu'une taille optimale et une résistance à la fragmentation pendant les différentes étapes de synthèse.

[0054] De préférence, le MAO solide est défini par un taux d'aluminium compris entre 38 et 43% massique. De manière préférée, le MAO solide contient un taux d'aluminium compris entre 40 et 42% massique. De manière très préférée, le MAO solide contient un taux d'aluminium compris entre 40,5 et 41,5% massique.

[0055] Avantageusement, le MAO solide est sous forme de particules définies par un diamètre moyen inférieur ou égal à 200 μm, de préférence inférieur ou égal à 150 μm,

de manière préférée inférieur ou égal à 100 μm, et de manière très préférée inférieur ou égal à 50 μm.

[0056] Dans un mode de réalisation préféré, le MAO solide est sous forme de particules définies par un diamètre moyen compris entre 1 et 50 μm, de préférence entre 5 et 40 μm, de préférence entre 10 et 30 μm, de préférence entre 15 et 25 μm.

[0057] Avantageusement, le rapport molaire du MAO solide sur le précurseur métallique à base de chrome ou de titane, noté Al/Cr ou Al/Ti, est compris entre 1 et 10000, de préférence entre 25 et 5000, de manière préférée entre 50 et 2500, de manière très préférée entre 100 et 1500. Le rapport molaire du MAO solide sur le précurseur métallique à base de chrome ou de titane est calculé comme le ratio entre le nombre de moles d'Al contenus dans le solide et le nombre de moles du métal contenus dans le précurseur.

[0058] Avec de telles caractéristiques du MAO solide il est possible d'obtenir des propriétés favorables concernant le sous-produit polymérique formé durant la réaction d'oligomérisation, par exemple une densité apparente des molécules de polymères permettant d'éviter l'encrassement du réacteur.

[0059] **Additif sous forme d'un composé à base d'aluminium**

[0060] La composition selon la présente invention comprend au moins un additif sous forme d'un composé à base d'aluminium.

[0061] Dans un mode de réalisation, le composé à base d'aluminium est un composé de formule $AI(R^{19})_3$, dans laquelle R^{19} est indépendamment choisi parmi un alkyle en C_1-C_{12}, un alkoxy en C_1-C_{12} et un halogène. De préférence, R^{19} est indépendamment choisi parmi un alkyle en C_1-C_{10}, un alkoxy en C_1-C_{10}, de préférence un alkyle en C_1-C_6, un alkoxy en C_1-C_6 et un atome de chlore ou de brome. De préférence, R^{19} est un groupement alkyle et/ou alkoxy choisi parmi un méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, heptyl, octyle et parmi les groupements alkyloxy correspondants. De préférence, R^{19} est un groupement alkyl et/ou alkoxy choisi parmi un éthyle, propyle, i-propyle, isopropyle, n-butyle, et tert-butyle et parmi les groupements alkyloxy correspondants.

[0062] De manière préférée, le composé à base d'aluminium est choisi parmi le triméthylaluminium (TMA), le triéthylaluminium (TEA), le triisopropylaluminium, le tri-*n*-butylaluminium, le triisobutylaluminium, le tri-tert-butylaluminium, le trihexylaluminium, le trioctylaluminium, le diéthyléthoxyaluminium et le diméthyléthoxyaluminium, le dichlorure de méthylaluminium, dichlorure d'éthylaluminium, chlorure de diméthylaluminium, le chlorure de diéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, et les aluminoxanes tels que le méthylaluminoxane (MAO), le méthylaluminoxane modifié (MMAO), ou encore l'éthylaluminoxane (EAO), seuls ou en mélange.

[0063] De manière préférée, le composé à base d'aluminium est choisi parmi le triméthylaluminium (TMA), le triéthylaluminium (TEA), le triisobutylaluminium, le méthylaluminoxane (MAO), le méthyaluminoxane modifié (MMAO), seuls ou en mélange.

[0064] De manière très préférée, le composé à base d'aluminium est le triméthylaluminium (TMA), le triéthylaluminium (TEA), et le triisobutylaluminium, seuls ou en mélange.

[0065] De préférence, le rapport molaire du composé à base d'aluminium sur le précurseur métallique à base de chrome ou de titane, noté Al/Cr ou Al/Ti, est compris entre 1 et 1500, de préférence entre 10 et 1000, de manière préférée entre 20 et 500, de manière très préférée entre 50 et 300.

[0066] Sans vouloir être liés par une quelconque théorie, la présence de l'additif sous la forme d'un composé à base d'aluminium est essentielle pour réaliser l'activation du précurseur métallique et générer l'espèce active impliquée dans la réaction catalytique. Le MAO solide possède une quantité de TMA associé nettement inférieur à celle d'un MAO en solution. Dans ce contexte, la présence de l'additif sert à réaliser l'alkylation du complexe métallique et à déclencher la réaction catalytique.

Solvant optionnel

[0067] La composition catalytique selon l'invention peut en outre comprendre un solvant. On peut utiliser un solvant choisi parmi les solvants organiques et en particulier parmi les hydrocarbures saturés, insaturés, cycliques ou non.

[0068] Le (ou les) solvant(s) est(sont) avantageusement choisi(s) parmi les solvants halogénés et les hydrocarbures, saturés ou insaturés, cycliques ou non, comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 1 et 15 atomes de carbone et de préférence entre 4 et 15 atomes de carbone.

[0069] De préférence, le solvant est choisi parmi l'isobutane, le pentane, l'hexane, l'heptane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane, le dichlorométhane, le toluène, le xylène, le dichloroéthane, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, purs ou en mélange. De manière préféré, le solvant est choisi parmi l'hexane, l'heptane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le toluène et le xylène.

[0070] Dans un mode de réalisation préféré, le solvant peut être avantageusement choisi parmi les produits de la réaction d'oligomérisation.

Formulation de la composition catalytique

[0071] La composition catalytique selon l'invention peut être formulée en préparant un mélange comprenant le précurseur métallique à base de chrome ou de titane, optionnellement le ligand hétéroatomique, le MAO solide utilisé comme support et le composé à base d'aluminium utilisé comme additif.

[0072] De préférence, pour la tétramérisation de l'éthylène la composition catalytique est formulée en préparant un mélange comprenant le précurseur métallique à base de

chrome, optionnellement le ligand hétéroatomique et le MAO solide d'une part, et le(s) composé(s) à base d'aluminium d'autre part.

[0073] De préférence, pour la trimérisation de l'éthylène la composition catalytique est formulée en préparant un mélange précatalytique comprenant le précurseur métallique à base de Ti et le MAO solide d'une part, et le(s) composé(s) à base d'aluminium d'autre part.

[0074] De façon préférée, chaque constituant de la composition catalytique ou mélange de constituants peut être mis en œuvre dans un solvant tel que définis précédemment. Dans le cas où le solvant est un hydrocarbure insaturé, il peut être avantageusement choisi parmi les produits de la réaction d'oligomérisation.

[0075] **Mise en œuvre de la composition dans un procédé d'oligomérisation des oléfines**

[0076] Un autre objet de l'invention concerne un procédé d'oligomérisation, de préférence de tri- et/ou tétramérisation sélective de l'éthylène en respectivement hexène-1 et/ou octène-1, mettant en œuvre la composition catalytique selon l'invention.

[0077] De préférence, la charge mise en œuvre dans le procédé d'oligomérisation est de l'éthylène gazeux.

[0078] Avantageusement, la concentration en précurseur métallique (Cr ou Ti) mise en œuvre dans le procédé d'oligomérisation est comprise entre 0,01 et 10000 µmol/L, de manière préférée entre 0,1 et 1000 µmol/L, de manière très préférée entre 1 et 100 µmol/L.

[0079] Le procédé peut avantageusement être mis en œuvre en présence d'un solvant tel que décrit précédemment.

[0080] Avantageusement, le procédé d'oligomérisation est mis en œuvre à une pression totale comprise entre 0,1 et 20,0 MPa, de préférence entre 0,1 et 15,0 MPa, et de manière préférée entre 0,5 et 8,0 MPa, et à une température comprise entre 15 et 200°C, de préférence entre 20°C et 100°C et de manière très préférée entre 25°C et 80°C.

[0081] La chaleur engendrée par la réaction peut être éliminée par tous les moyens connus de l'homme du métier.

[0082] Avantageusement, le procédé d'oligomérisation et en particulier de tri- et/ou tétramérisation de l'éthylène en hexène-1 et/ou octène-1 peut être mis en œuvre en continu. Dans un cas, les constituants de la composition catalytique selon l'invention sont injectés dans un réacteur agité par les moyens mécaniques classiques ou par une recirculation extérieure, dans lequel réagit l'éthylène, de préférence avec un contrôle de la température. Dans un autre cas, les solutions comprenant d'une part un mélange constitué du précurseur métallique à base de chrome ou de titane supporté sur MAO solide, et d'autre part le(s) composé(s) à base d'aluminium sont injectées de manière séparée dans un réacteur agité par les moyens mécaniques classiques ou par une recir-

culation extérieure, dans lequel réagit l'éthylène, de préférence avec un contrôle de la température.

[0083] La composition catalytique peut être neutralisée en aval du réacteur par tout moyen connu par l'homme du métier.

[0084] Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

DESCRIPTION DES FIGURES

[0085] La [Fig.1] représente un cliché des pales d'agitation d'un réacteur à l'issu d'un procédé d'oligomérisation d'éthylène utilisant une composition catalytique comprenant du MAO en phase homogène tel que décrit dans l'exemple 1 ou 7. On observe des sous-produits polymériques « collants » sur l'agitateur qui sont difficiles à éliminer et qui provoquent l'encrassement du réacteur.

[0086] La [Fig.2] représente un cliché au microscope électronique à balayage de la morphologie du sous-produit polymérique de la [Fig.1]. On observe une structure « filamenteuse » caractéristique d'un polymère de morphologie non contrôlée.

[0087] La [Fig.3] représente un cliché des pales d'agitation d'un réacteur à l'issu d'un procédé d'oligomérisation d'éthylène utilisant une composition catalytique comprenant du MAO solide tel que décrit dans l'exemple 3,4,5,6, 9 ou 10. On observe des sous-produits polymériques sous forme de particules sur l'agitateur qui sont faciles à éliminer et ne provoquent pas l'encrassement du réacteur.

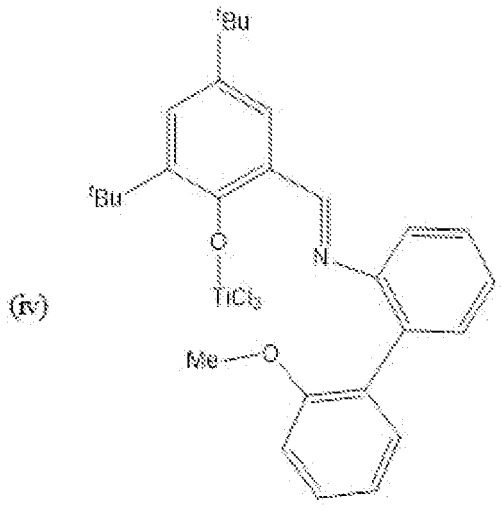
[0088] La [Fig.4] représente un cliché au microscope électronique à balayage de la morphologie du sous-produit polymérique de la [Fig.3]. On observe une structure « particulaire » caractéristique d'un polymère de morphologie contrôlée.

EXEMPLES

[0089] Exemple 1 (comparatif) : Procédé pour la trimérisation d'éthylène, en utilisant une solution de MAO en phase homogène dans du toluène comme co-catalyseur (500 équivalents d'Al par rapport au Ti)

[0090] En boite à gants, on pèse 11,4 mg de complexe trichlorurearyloxyiminotitane (IV) tel que décrit dans la structure (iv) ci-dessous (20,0 mmol) dans un ballon de Schlenk puis, sous argon, on additionne 10 ml de toluène sec (la concentration de la solution est de 2,0 mM).

[0091] [Chem.4]



[0092] Dans un réacteur de 250 ml dont la température interne a été préalablement réglée à 25°C et la pression d'éthylène à 0,5 bars, est introduit 91 ml de cyclohexane. Ensuite, le solvant est saturé en éthylène après introduction de 5 bars d'éthylène gazeux sous agitation à 1500 tr/min pendant une minute. À nouveau, la pression du réacteur est descendue jusqu'à 0,5 bar et l'agitation est arrêtée. Est introduit ensuite 5 ml de nonane séché sur tamis moléculaire (3,6g, étalon interne), 2,0 ml de solution de complexe de Titane à 2,0 mM (4 µmol) et 1,25 ml de MAO en solution (%Al solution : 4.90%, densité : 0.880 g/ml), soit environ 54 mg d'Al (2,0 mmol). La vanne d'entrée d'éthylène est ensuite ouverte (30 bars de pression), l'agitation est mise en route et la consigne de chauffe du réacteur est montée à 28°C.

[0093] En fin de test, l'arrivée d'éthylène est coupée, le milieu refroidit à 20°C, puis la phase gaz est éliminée à l'évent. Le réacteur est ensuite ouvert. Le liquide est transféré dans un flacon contenant 1,00 ml de solution de H_2SO_4 à 10%. Un échantillon de la phase organique est prélevé et filtré pour analyse. Les résultats sont décrits dans le Tableau 1.

[0094] Exemple 2 (comparatif) : Procédé pour la trimérisation d'éthylène, en utilisant un co-catalyseur de type MAO solide (1000 équivalents d'Al par rapport au Ti) et sans additif.

[0095] Dans un ballon de Schlenk sous argon, est introduit 2,70 ml de MAO solide fourni par la société TOSOH (11,24% en poids, Taux d'Al massique dans le MAO : 41,2%, densité : 0,868 g/ml, taille moyenne de particule : 20 µm), soit environ 109 mg d'Al (4,0 mmol). Est ajouté 2,00 ml de solution de complexe de Titane iv à 2,0 mM (4 µmol) dans le ballon de Schlenk contenant le MAO solide. Un gel orange se forme au

fond du ballon de Schlenk. Le mélange est chauffé à 50°C pendant 1h avec agitation manuelle tous les 15 min.

[0096] La consigne de chauffe du bain thermostaté du réacteur est réglée à 25°C. Ensuite, est introduit 91,0 ml de cyclohexane dans le réacteur, ce dernier ayant été conditionné auparavant par introduction d'une atmosphère de 0,5 bars d'éthylène. Ensuite, le solvant est saturé en éthylène après introduction de 5 bars d'éthylène gazeux sous agitation à 1500 tr/min pendant une minute. La pression du réacteur est descendue jusqu'à 0,5 bar et l'agitation est arrêtée. Est introduit 5 ml de nonane séché sur tamis moléculaire (3,6g). Enfin, est introduit la totalité du catalyseur d'oligomérisation préparé précédemment, lequel se trouve en suspension dans du toluène. La vanne d'entrée d'éthylène (30 bars de pression) est ouverte, l'agitation est mise en route et la consigne de chauffe du réacteur est ensuite montée à 28°C.

[0097] En fin de test, l'arrivée d'éthylène est coupée, le milieu refroidit à 20°C, puis la phase gaz est éliminée à l'évent. Le réacteur est ensuite ouvert. Le liquide est transféré dans un flacon contenant 1,00 ml de solution de H_2SO_4 à 10%. Un échantillon de la phase organique est prélevé et filtré pour analyse. Les résultats sont décrits dans le Tableau 1.

[0098] Exemple 3 (selon l'invention) : Procédé pour la trimérisation d'éthylène, en utilisant un co-catalyseur de type MAO solide (1000 équivalents d'Al par rapport au Ti) et du TEA comme additif

[0099] Ce test est réalisé dans des conditions analogues à l'exemple 2 mais en introduisant 1,00 ml d'une solution 0,20 M de TEA (0,2 mmol) dans le cyclohexane dans le réacteur. La solution de TEA est introduite après le nonane. Les résultats sont décrits dans le Tableau 1.

[0100] Exemple 4 (selon l'invention) : Procédé pour la trimérisation d'éthylène, en utilisant un co-catalyseur de type MAO solide (521 équivalents d'Al par rapport au Ti) et du TEA comme additif.

[0101] Ce test est réalisé dans des conditions analogues à l'exemple 3 mais en utilisant 1,40 ml de MAO solide TOSOH ((11,24% en poids, Taux d'Al massique dans le MAO : 41,2%, densité : 0,868 g/ml, taille moyenne de particule : 20 µm), soit environ 56 mg d'Al (2,1 mmol). Les résultats sont décrits dans le tableau 1.

[0102] Exemple 5 (selon l'invention) : Procédé pour la trimérisation d'éthylène, en utilisant un co-catalyseur de type MAO solide (1000 équivalents d'Al par rapport au Ti) et du TMA comme additif.

[0103] Ce test est réalisé dans des conditions analogues à l'exemple 3 mais en introduisant 1,00 ml d'une solution 0,20 M de TMA (0,2 mmol) dans le réacteur. La solution de TMA est introduite après le nonane. Les résultats sont décrits dans le Tableau 1.

[0104] Exemple 6 (selon l'invention) : Procédé pour la trimérisation d'éthylène, en utilisant

un co-catalyseur de type MAO solide (521 equivalents d'Al par rapport au Ti) et du TMA comme additif.

[0105] Ce test est réalisé dans des conditions analogues à l'exemple 4 mais en introduisant 1,00 ml d'une solution 0,20 M de TMA (0,2 mmol) dans le réacteur. La solution de TMA est introduite après le nonane.

[0106] Les résultats des exemples 1 à 6 sont décrits dans le Tableau 1.

[0107] [Tableaux1]

Exemple	Temps (h)	Produits formés (g)	Productivité (g/g_{Ti}·h)	C6 (%)	1-C6* (%)	C10 (%)	C12 (%)	PE (%)	Aspect PE
1	0,55	28,9	461 000	87,4	100	11,0	0,1	1,5	Collant
2	1,0	0	-	-	-	-	-	traces	-
3	0,2	29,9	785 500	82,9	100	10,5	0,2	6,4	Contrôlé
4	0,42	31,3	389 000	78,7	100	11,8	0,3	9,2	Contrôlé
5	0,8	46,4	302 000	85,5	100	13,0	0,2	1,3	Contrôlé
6	1,0	31,3	163 000	82,0	100	12,8	0,3	4,9	Contrôlé

[0108] * Représente le pourcentage d'isomères hexène-1 parmi les molécules à 6 atomes de carbone (C6)

[0109] Exemple 7 (selon l'invention) - Procédé pour la tétramérisation de l'éthylène en solution, en utilisant une solution classique de MMAO-3A en phase homogène dans le cyclohexane comme co-catalyseur (1340 équivalents d'Al par rapport au Cr).

[0110] Les essais de tétramérisation de l'éthylène ont été réalisés avec du C_2H_4 contenant 0,5% mol d'H_2.

[0111] Dans un réacteur de 500 ml dont la température interne a été préalablement réglée à 25°C et la pression d'éthylène à 0,5 bars, est introduit 188 ml de cyclohexane. Le solvant est ensuite saturé en éthylène après introduction de 5 bars dudit gaz sous agitation à 1500 tr/min pendant une minute. À nouveau, la pression du réacteur est évacuée jusqu'à 0,5 bar et l'agitation est stoppée. Est introduit 4,0 ml de MMAO-3A en solution (%Al solution : 0.6%, densité : 0.723 g/ml), soit environ 18 mg d'Al (0,67 mmol). En parallèle, dans un ballon de Schlenk sous Ar est ajouté 4,0 ml d'une

solution du complexe de $Cr(acac)_3$ à 0,125 mM (0,5 µmol) et 4,0 ml d'une solution du ligand N,N-bis(bis(2-fluorophenyl)phosphino)isopropyl amine à 0,15 mM (0,6 µmol). Les 8 ml de la solution Cr/ligand sont ensuite injectés dans le réacteur. La vanne d'entrée d'ethylène (40 bars de pression) est ouverte, l'agitation est mise en route et la consigne de chauffe du réacteur est ensuite montée à 45°C.

[0112] Après 1 heure de réaction, l'arrivée d'éthylène est coupée, le milieu refroidit à 20°C, puis la phase gaz est éliminée à l'évent doucement. Le réacteur est ensuite ouvert. Le liquide est transféré dans un flacon contenant 1,00 ml de solution de H_2SO_4 à 10%. Un échantillon de la phase organique est prélevé et filtré pour analyse

[0113] Exemple 8- Procédé pour la tétramérisation de l'éthylène en solution, en utilisant un MAO solide comme co-catalyseur (1360 équivalents d'Al par rapport au Cr).

[0114] Le MAO solide commercialisé par la société TOSOH est fourni sous la forme d'une suspension dans le toluène (11,24% en poids, Taux d'Al massique dans le MAO : 41,2%, densité : 0,868 g/ml, taille moyenne de particule : 20 µm). Pour éviter la présence de toluène, lequel peut éventuellement empoisonner le catalyseur, est préparée une suspension du MAO solide dans le cyclohexane. Dans un ballon de Schlenk, est introduit 10 ml de MAO solide (402 mg d'Al, 14,9 mmol). La suspension est filtrée, et la poudre est lavée au cyclohexane (2 x 5 ml). Finalement, est ajoutée 119 ml de cyclohexane pour obtenir une suspension de MAO solide à 0,125 M.

[0115] Dans un réacteur de 500 ml dont la température interne a été préalablement réglée à 25°C et la pression d'éthylène à 0,5 bars, est introduit 188 ml de cyclohexane. Ensuite, le solvant est saturé en éthylène après introduction de 5 bars dudit gaz sous agitation à 1500 tr/min pendant une minute. À nouveau, la pression du réacteur est évacuée jusqu'à 0,5 bar et l'agitation arrêtée. Est introduit 5,4 ml de la suspension de MAO solide dans le cyclohexane, soit environ 18 mg d'Al (0,68 mmol). En parallèle, dans un ballon de Schlenk sous Ar est ajouté 4,0 ml d'une solution du complexe de $Cr(acac)_3$ à 0,125 mM (0,5 µmol) et 4,0 ml d'une solution du ligand N,N-bis(bis(2-fluorophenyl)phosphino)isopropyl amine à 0,15 mM (0,6 µmol). Les 8 ml de la solution Cr/ligand sont ensuite injectés dans le réacteur. La vanne d'entrée d'ethylène (40 bars de pression) est ouverte, l'agitation est mise en route et la consigne de chauffe du réacteur est ensuite montée à 45°C.

[0116] Après 1 heure de réaction, l'arrivée d'éthylène est coupée, le milieu refroidit à 20°C, puis la phase gaz est éliminée à l'évent doucement. Le réacteur est ensuite ouvert. Le liquide est transféré dans un flacon contenant 1,00 ml de solution de H_2SO_4 à 10%. Un échantillon de la phase organique est prélevé et filtré pour analyse.

[0117] Exemple 9- Procédé pour la tétramérisation de l'éthylène en solution, en utilisant un MAO solide comme co-catalyseur (1360 équivalents d'Al par rapport au Cr) et du TEA

[0118] Les essais de tétramérisation de l'éthylène ont été réalisés avec du C_2H_4 contenant 0,5% mol d'H_2.

[0119] Ce test se réalise dans des conditions analogues à l'exemple 8 mais en introduisant 0,4 ml d'une solution 0,125 M de TEA (0,05 mmol) comme additif dans le réacteur. La solution de TEA est introduite après le MAO solide.

[0120] Exemple 10- Procédé pour la tétramérisation de l'éthylène en solution, en utilisant un MAO solide comme co-catalyseur (1360 équivalents d'Al par rapport au Cr) et du TEA

[0121] Les essais de tétramérisation de l'éthylène ont été réalisés avec du C_2H_4 contenant 0,5% mol d'H_2.

[0122] Ce test se réalise dans des conditions analogues à l'exemple 8 mais en introduisant 2,00 ml d'une solution 0,125 M de TEA (0,25 mmol) comme additif dans le réacteur. La solution de TEA est introduite après le MAO solide.

[0123] Les résultats des exemples 7 à 10 sont décrits dans le Tableau 2.

[0124] [Tableaux2]

Exemple	Produits formés (g)	Productivité (g/g_{Ti}·h)	C6 (%)	C8 (%)	1-C8* (%)	C10+ (%)	PE (%)	Aspect PE
7	51,4	1 978 000	17,3	73,4	99,7	8,3	0,8	Collant
8	0	-	-		-	-	traces	-
9	13,7	571 000	21,6	58,0	99,5	7,8	12,3	Contrôlé
10	14,7	596 000	20,0	62,9	99,5	9,0	7,8	Contrôlé

[0125] * Représente le pourcentage d'isomères octène-1 parmi les molécules à 8 atomes de carbone (C8)

[0126] Ces exemples démontrent que les compositions catalytiques selon l'invention sont fonctionnelles du fait de la présence d'un additif sous forme d'un composé à base d'aluminium, et permettent d'obtenir une grande sélectivité en molécule choisie (ici hexène-1 ou octène-1) proche des compositions catalytiques à base de MAO en phase homogène de l'art antérieur, et permettent d'obtenir des sous-produits polymériques (ici PE) ayant une morphologie contrôlée, qui n'encrassent pas le réacteur d'oligomérisation et peuvent être aisément éliminés du réacteur à l'inverse des filaments de PE « collants ».

Revendications

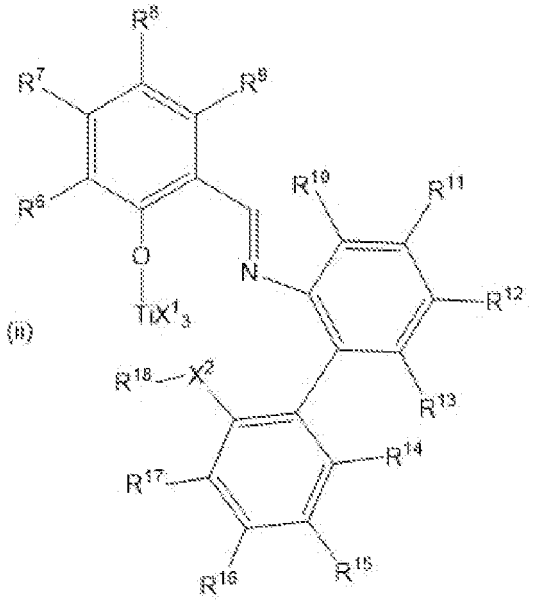
[Revendication 1] Composition catalytique pour l'oligomérisation sélective de l'éthylène, en particulier pour la trimérisation et/ou la tétramérisation de l'éthylène en respectivement hexène-1 et/ou octène-1, comprenant :
- au moins un précurseur métallique à base de chrome ou de titane ;
- au moins un support sous forme de méthylaluminoxane (MAO) solide ;
- au moins un additif sous forme d'un composé à base d'aluminium.

[Revendication 2] Composition catalytique selon la revendication 1, dans laquelle le précurseur de chrome est choisi parmi un sel de chrome (II) ou de chrome (III).

[Revendication 3] Composition catalytique selon la revendication 1 ou 2, comprenant en outre au moins un ligand hétéroatomique.

[Revendication 4] Composition catalytique selon la revendication 1, dans laquelle le précurseur de titane est choisi parmi un complexe de coordination de Ti(IV) répondant à la formule (ii) :

[Chem.2]



dans laquelle

R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} et R^{18} sont identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, et sont choisis parmi un groupement hydrure, un groupement fluorure, un groupement chlorure, un groupement bromure, un groupement alkyle cyclique ou non ayant de 1 à 15 atomes de carbone (en C_1-C_{15}) comprenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments et/ou un ou plusieurs groupements aryle

substitués ou non ayant entre 4 et 15 atomes de carbone (en C_4-C_{15}) comprenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments, ou un groupement aryle substitués ou non ayant entre 4 et 15 atomes de carbone (en C_4-C_{15}) comprenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments.

[Revendication 5] Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le rapport molaire du MAO solide sur le précurseur métallique à base de chrome ou de titane, noté Al/Cr ou Al/Ti, est compris entre 1 et 10000, de préférence entre 25 et 5000, de manière préférée entre 50 et 2500, de manière très préférée entre 100 et 1500.

[Revendication 6] Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé à base d'aluminium est un composé de formule $AI(R^{19})_3$, dans laquelle R^{19} est indépendamment choisi parmi un alkyle en C^1-C^{12}, un alkoxy en C^1-C^{12} et un halogène.

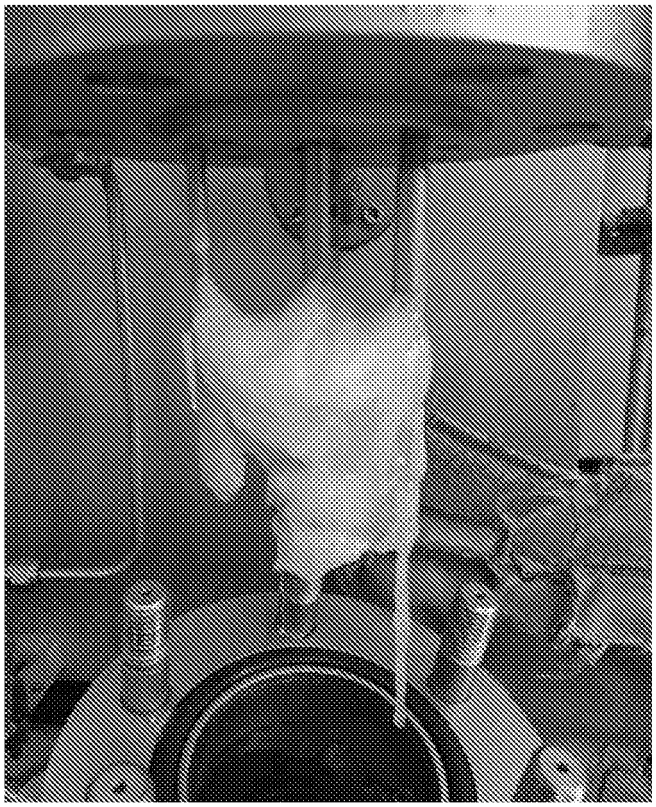
[Revendication 7] Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre un solvant.

[Revendication 8] Procédé d'oligomérisation, de préférence de tri- et/ou tétramérisation sélective de l'éthylène en respectivement hexène-1 et/ou octène-1, mettant en œuvre la composition catalytique selon l'une quelconque des revendications précédentes.

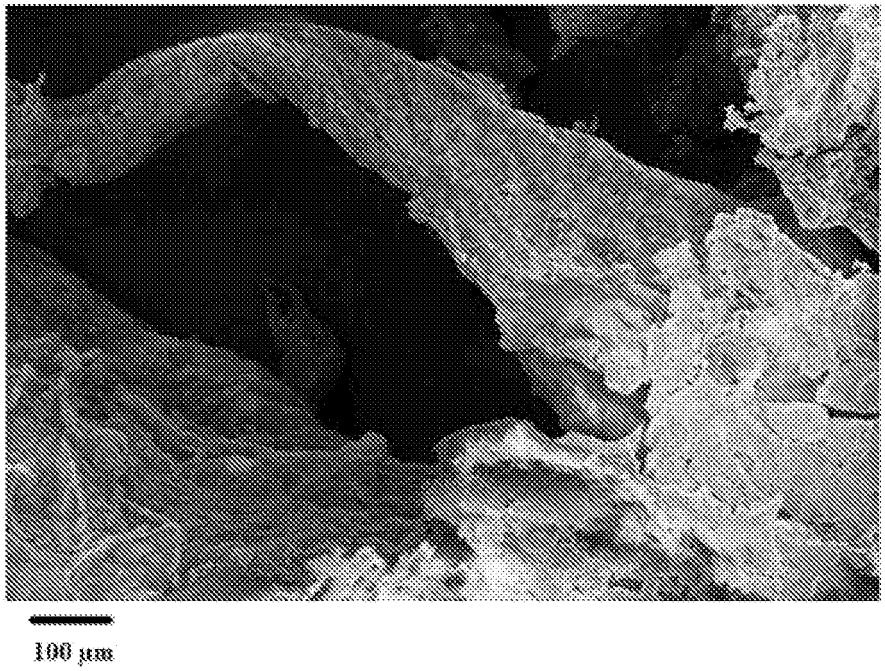
[Revendication 9] Procédé d'oligomérisation selon la revendication précédente, dans lequel la concentration en précurseur métallique supporté sur le MAO solide est comprise entre 0,01 et 10000 µmol/L, de manière préférée entre 0,1 et 1000 µmol/L, de manière très préférée entre 1 et 100 µmol/L.

[Revendication 10] Procédé d'oligomérisation selon la revendication 8 ou 9, mis en œuvre à une pression totale comprise entre 0,1 et 20,0 MPa, de préférence entre 0,1 et 15,0 MPa, et de manière préférée entre 0,5 et 8,0 MPa, et à une température comprise entre 15 et 200°C, de préférence entre 20°C et 100°C et de manière très préférée entre 25°C et 80°C.

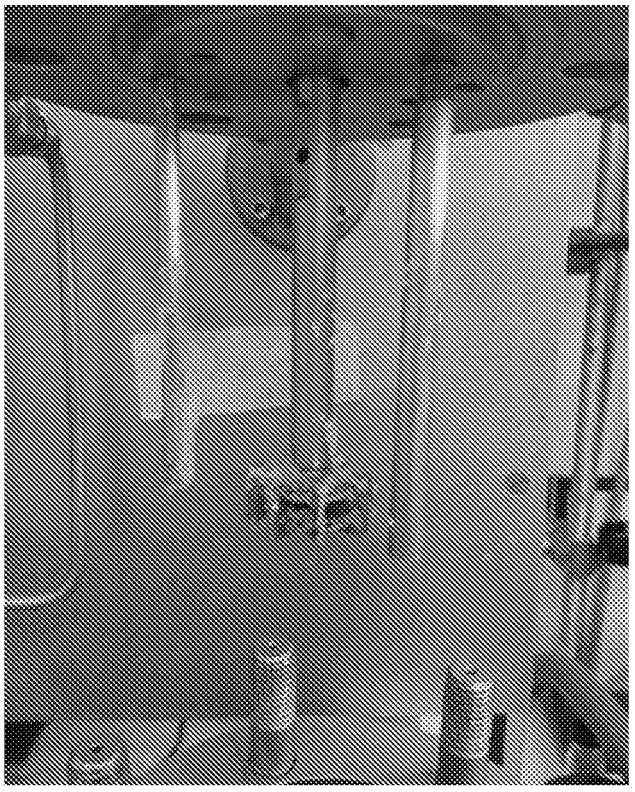
[Fig. 1]



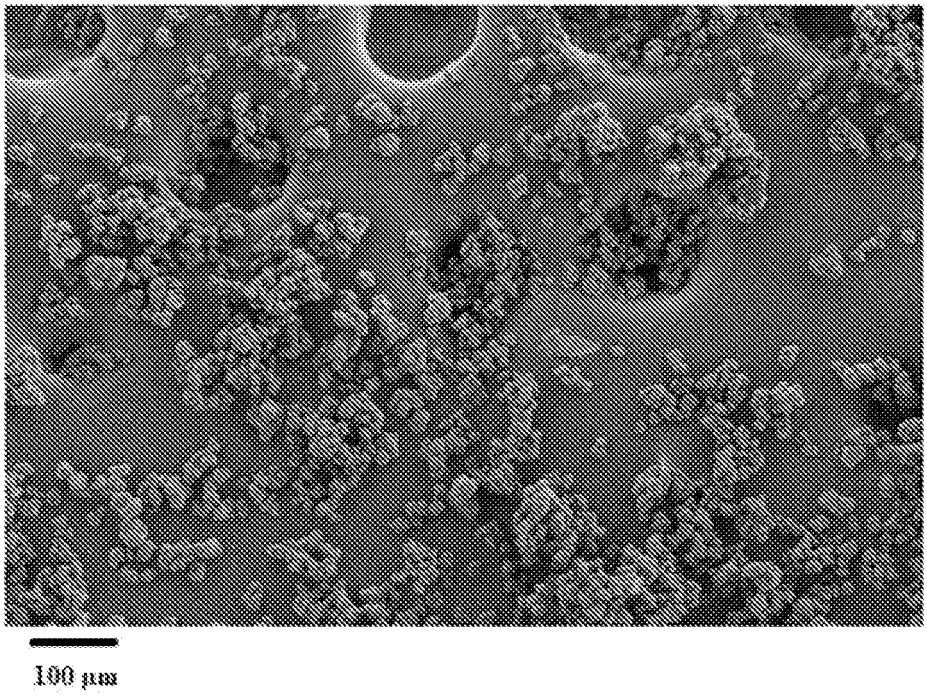
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 911306
FR 2210663

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	CN 114 988 980 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO LTD) 2 septembre 2022 (2022-09-02) * exemple 1 * -----	1-10	B01J23/24 B01J21/06 B01J21/04 B01J21/02
Y	WO 2016/170328 A1 (UNIV OXFORD INNOVATION LTD [GB]) 27 octobre 2016 (2016-10-27) * alinéa [0100]; revendications 1,15 * -----	1-3,5-10	
Y	US 2018/354870 A1 (WEI XU [SA] ET AL) 13 décembre 2018 (2018-12-13) * alinéas [0017], [0020] * -----	1-3,5-10	
Y	FABIAN F. KARBACH ET AL: "Effect of Aluminum Alkyls on a Homogeneous and Silica-Supported Phenoxy-Imine Titanium Catalyst for Ethylene Trimerization", ACS CATALYSIS, vol. 5, no. 9, 4 septembre 2015 (2015-09-04), pages 5068-5076, XP055300733, US ISSN: 2155-5435, DOI: 10.1021/acscatal.5b01359 * Scheme 4 * -----	4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01J

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
25 mai 2023	Zieba, Roman

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2210663 FA 911306

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 25-05-2023
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 114988980 A	02-09-2022	AUCUN	
WO 2016170328 A1	27-10-2016	AUCUN	
US 2018354870 A1	13-12-2018	CN 110431125 A	08-11-2019
		EP 3596030 A1	22-01-2020
		JP 6902616 B2	14-07-2021
		JP 2020514353 A	21-05-2020
		KR 20190127811 A	13-11-2019
		SG 11201908106R A	30-10-2019
		US 2018354870 A1	13-12-2018
		WO 2018170054 A1	20-09-2018

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82