



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2016/12/13  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2017/06/22  
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2023/09/19  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2018/06/01  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2016/080737  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2017/102689  
 (30) Priorité/Priority: 2015/12/18 (FR1562756)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 31/24* (2006.01),  
*B01J 31/02* (2006.01), *B01J 31/14* (2006.01),  
*B01J 31/18* (2006.01), *B01J 31/22* (2006.01),  
*C07C 2/36* (2006.01), *C07C 2/32* (2006.01)  
 (72) Inventeurs/Inventors:  
 BREUIL, PIERRE-ALAIN, FR;  
 CHAUMET-MARTIN, OLIVIA, FR  
 (73) Propriétaire/Owner:  
 IFP ENERGIES NOUVELLES, FR  
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION CATALYTIQUE A BASE DE NICKEL ET DE LIGAND DE TYPE PHOSPHINE ET D'UNE BASE DE LEWIS ET SON UTILISATION DANS UN PROCEDE D'OLIGOMERISATION DES OLEFINES  
 (54) Title: CATALYTIC COMPOSITION COMPRISING NICKEL, A PHOSPHINE-TYPE LIGAND AND A LEWIS BASE, AND USE THEREOF IN AN OLEFIN OLIGOMERISATION METHOD

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne une composition catalytique comprenant : au moins un précurseur de nickel de degré d'oxydation (+II), au moins un ligand phosphine de formule  $PR^1R^2R^3$  dans lequel les groupements  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, sont choisis parmi les groupements hydrocarbyles, et au moins une base de Lewis, ladite composition présentant un rapport molaire du ligand phosphine sur le précurseur de nickel inférieur ou égal à 5 et un rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine sur le précurseur de nickel supérieur ou égal à 5.

## (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  
22 juin 2017 (22.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2017/102689 A1**

## (51) Classification internationale des brevets :

*B01J 31/24* (2006.01)      *B01J 31/14* (2006.01)  
*B01J 31/22* (2006.01)      *C07C 2/36* (2006.01)  
*B01J 31/18* (2006.01)      *C07C 2/32* (2006.01)  
*B01J 31/02* (2006.01)

## (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2016/080737

## (22) Date de dépôt international :

13 décembre 2016 (13.12.2016)

## (25) Langue de dépôt :

français

## (26) Langue de publication :

français

## (30) Données relatives à la priorité :

1562756      18 décembre 2015 (18.12.2015)      FR

## (71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 &amp; 4 avenue de 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : CATALYTIC COMPOSITION COMPRISING NICKEL, A PHOSPHINE-TYPE LIGAND AND A LEWIS BASE, AND USE THEREOF IN AN OLEFIN OLIGOMERISATION METHOD

(54) Titre : COMPOSITION CATALYTIQUE A BASE DE NICKEL ET DE LIGAND DE TYPE PHOSPHINE ET D'UNE BASE DE LEWIS ET SON UTILISATION DANS UN PROCEDE D'OLIGOMERISATION DES OLEFINES

(57) Abstract : The invention relates to a catalytic composition comprising: at least one nickel precursor with a degree of oxidation of (+II); at least one phosphine ligand of formula  $PR^1R^2R^3$ , in which the groups  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$ , which may be identical or different and are optionally bonded to one another, are selected from hydrocarbyl groups; and at least one Lewis base. Said composition has a molar ratio of phosphine ligand to nickel precursor which is no greater than 5 and a molar ratio of Lewis base to phosphine ligand of at least 5.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition catalytique comprenant : au moins un précurseur de nickel de degré d'oxydation (+II), au moins un ligand phosphine de formule  $PR^1R^2R^3$  dans lequel les groupements  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, sont choisis parmi les groupements hydrocarbyles, et au moins une base de Lewis, ladite composition présentant un rapport molaire du ligand phosphine sur le précurseur de nickel inférieur ou égal à 5 et un rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine sur le précurseur de nickel supérieur ou égal à 5.



WO 2017/102689 A1

**COMPOSITION CATALYTIQUE À BASE DE NICKEL ET DE LIGAND DE  
TYPE PHOSPHINE ET D'UNE BASE DE LEWIS ET SON UTILISATION DANS UN  
PROCEDE D'OLIGOMERISATION DES OLEFINES**

La présente invention concerne une nouvelle composition à base de nickel et son utilisation  
5 comme catalyseur dans des réactions de transformations chimiques, 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-  
10 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.

15 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  
20 oeuvre 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 l'utilisation par ailleurs d'un acide organique fluoré pour la mise en oeuvre  
du procédé d'oligomérisation. Ce brevet ne décrit pas, outre la phosphine, la présence d'une  
base de Lewis dans la composition catalytique.

25 Le brevet US 4,242,531 B décrit un procédé de dimérisation des oléfines et met en oeuvre  
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  
et ne décrit pas outre la phosphine, la présence d'une base de Lewis dans le système  
catalytique.

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. Ce brevet ne décrit pas outre la phosphine, la présence d'une base de Lewis dans la composition catalytique. Les rendements en butènes sont de l'ordre de 63% C4 dont 3% de butènes-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 ne décrit pas outre la phosphine, la présence d'une base de Lewis dans le système catalytique. 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 dimérisation de l'éthylène, en particulier en butène-1.

La demanderesse dans ses recherches a mis au point une nouvelle composition catalytique comprenant un précurseur de nickel de degré d'oxydation (+II), au moins un ligand phosphine, une base de Lewis, tel que le rapport molaire du ligand phosphine sur le précurseur de nickel soit inférieur ou égal à 5 et le rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine sur le précurseur de nickel soit supérieur ou égal à 5. La composition catalytique peut comprendre au moins un agent activateur. 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 sélective 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 transformations chimiques, 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

La composition catalytique selon l'invention comprend :

- au moins un précurseur de nickel de degré d'oxydation (+II),
- 5 - au moins un ligand phosphine de formule  $PR^1R^2R^3$  dans lequel les groupements  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents 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 hydrocarbyles cycliques ou non, substitués ou non et
  - 10 contenant ou non des hétéroéléments,
- et au moins une base de Lewis,

ladite composition présentant un rapport molaire du ligand phosphine sur le précurseur de nickel inférieur ou égal à 5 et un rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine sur le précurseur de nickel supérieur ou égal à 5.

- 15 Avantageusement selon l'invention, la composition catalytique comprend au moins un ligand phosphine de formule  $PR^1R^2R^3$  dans lequel les groupements  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  sont identiques entre eux.

20 Les groupements aromatiques  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  du ligand 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.

25 Les groupements hydrocarbyles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  du ligand 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  $R^3$  du ligand phosphine  $PR^1R^2R^3$  sont choisis dans le groupe formé par les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, *n*-butyle, *tert*-butyle, cyclopentyle,

cyclohexyle, benzyle, adamantyle, de préférence dans le groupe formé par les groupements isopropyle, n-butyle, cyclopentyle et cyclohexyle

Selon l'invention, le précurseur de nickel selon l'invention est de degré d'oxydation +II. Il est de préférence choisi parmi le chlorure de nickel(II); le chlorure de nickel(II)(diméthoxyéthane); le bromure de nickel(II); le bromure de nickel(II)(diméthoxyéthane); le fluorure de nickel(II); l'iodure de nickel(II); le sulfate de nickel(II); le carbonate de nickel(II); le dimethylglyoxime de nickel(II); l'hydroxyde de nickel(II); l'hydroxyacétate de nickel(II); l'oxalate de nickel(II); les carboxylates de nickel(II) choisis dans le groupe formé par le 2-éthylhexanoate de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), les phénates de nickel(II); le chlorure de allylnickel(II); le bromure de allylnickel(II); le dimère du chlorure de methallylnickel(II); l'hexafluorophosphate de allylnickel(II); l'hexafluorophosphate de methallylnickel(II); le biscyclopentadienyle de nickel(II); le bisallyl de nickel(II) et le bisméthallyl nickel(II); sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.

De préférence, le précurseur de nickel est choisi parmi le sulfate de nickel(II); le carbonate de nickel(II); le dimethylglyoxime de nickel(II); l'hydroxyde de nickel(II), l'hydroxyacétate de nickel(II); l'oxalate de nickel(II); les carboxylates de nickel(II) choisis dans le groupe formé par le 2-éthylhexanoate de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), les phénates de nickel(II); l'hexafluorophosphate de allylnickel(II); l'hexafluorophosphate de methallylnickel(II); le biscyclopentadienyle de nickel(II); le bisallyl de nickel(II) et le bisméthallyl nickel(II); sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.

La composition catalytique selon l'invention comprend une base de Lewis. Au sens de la présente invention, on entend par « base de Lewis », toute entité chimique ne contenant pas de phosphore 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 tout ligand comprenant un atome d'oxygène ou d'azote possédant un doublet d'électrons libres ou non liants, ou une double liaison  $\pi$  capable de former avec le nickel une coordination de type  $\eta^2$ . Selon l'invention la base de Lewis est une base de Lewis oxygénée ou azotée.

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, et la

pyrimidine. De préférence, la base de Lewis est choisie parmi le tétrahydrofurane, le 1,4-dioxane et la pyridine.

La composition selon l'invention peut également comprendre un agent activateur choisi dans le groupe formé par les composés chlorés et bromés d'hydrocarbylealuminium pris seuls ou en mélange.

De manière avantageuse, ledit agent activateur est choisi dans le groupe formé par le dichlorure de méthylaluminium ( $\text{MeAlCl}_2$ ), le dichlorure d'éthylaluminium ( $\text{EtAlCl}_2$ ), le sesquichlorure d'éthylaluminium ( $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ), le chlorure de diéthylaluminium ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ), 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 du ligand phosphine sur le précurseur de nickel est inférieur ou égal à 5 et de préférence compris entre 2 et 5, de préférence égal à 2, 3, 4 ou 5.

Selon l'invention, le rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine sur le précurseur de nickel supérieur ou égal à 5 et de préférence compris entre 5 et 30, de préférence entre 5 et 25, de préférence entre 5 et 20, de préférence entre 5 et 15. De préférence le rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine sur le précurseur de nickel supérieur ou égal à 6 et de préférence compris entre 6 et 30, de préférence entre 6 et 25, de préférence entre 6 et 20, de préférence entre 6 et 15.

Avantageusement, le rapport molaire de l'agent activateur sur le ligand phosphine est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur ou égal à 2, lorsque l'agent activateur est présent dans la composition.

Selon l'invention, le rapport molaire de l'agent activateur sur le précurseur de nickel est de préférence est 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.

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 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 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 dioléfines 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 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, 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.

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  $4 \leq p \leq 14$ .

- 5 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 »  
10 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  
15 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  
20 température comprise entre -40 et 250°C, de préférence entre -20°C et 150°C.

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  
25 avantageusement mise en œuvre pour assurer un bon contact entre le ou les réactifs et le système catalytique.

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.

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.

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.

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 composants pour l'industrie chimique, 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 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 d'éthylène. 93 mL de cyclohexane sont introduits dans le réacteur sous atmosphère d'éthylène. 6 mL d'une solution contenant le précurseur de nickel Ni(2-éthylhexanoate)<sub>2</sub> noté Ni(2-EH)<sub>2</sub> (10 ou 20 μmol) et la tricyclohexylephosphine PCy<sub>3</sub> (2 ou 5 équivalents molaires par rapport au nickel) et de la pyridine ou du tétrahydrofurane (5, 8 ou 10 équivalents molaires par rapport au nickel) 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. Après dégazage du réacteur, la température est programmée à 50°C (température de test). 1 mL d'une solution de dichlorure d'éthylaluminium (15 équivalents molaires par rapport au nickel) sont ensuite introduits. Le réacteur est mis à la pression de test (2 MPa). La consommation d'éthylène est suivie jusqu'à l'introduction de 200 g d'éthylène ou 60 minutes de réaction. L'alimentation en éthylène est alors coupée. La phase gaz est quantifiée et

qualifiée par chromatographie en phase gaz (GC), la phase liquide est pesée, neutralisée et qualifiée par GC.

### Test catalytiques

#### Exemples 1-3 : Exemples comparatifs.

Entrée	Ligand (éq)	Base de Lewis. (éq.)	Temps (min)	Activité ( $10^3$ g/(g.h))	% C4*	% C6	% C8+	%1-C4**
1	PCy <sub>3</sub> (2)	-	20	199	87,8	10,9	1,3	53,4
2	-	Pyridine (10)	60	-	-	-	-	-
3	-	THF (10)	60	-	-	-	-	-

- 5  $n_{Ni(2-EH)2} = 10$   $\mu$ mol, 15 éq. EtAlCl<sub>2</sub>, 2 MPa, 50°C, cyclohexane (100 mL). \* Rendement en C4 correspondant pourcentage poids de la coupe C4 formé dans les produits. \*\* Pourcentage de 1-C4 dans la coupe C4.

#### Exemples 4-7 : Exemples selon l'invention.

Entrée	Ligand (éq)	Base de Lewis. (éq.)	(Ligand + Base de Lewis)/Nickel	Temps (min)	Activité ( $10^3$ g/(g.h))	% C4*	% C6	% C8+	%1-C4**
4	PCy <sub>3</sub> (2)	Pyridine (8)	10	30	297	90,2	8,9	0,9	62,6
5	PCy <sub>3</sub> (5)	Pyridine (5)	10	18	510	90,0	8,9	1,1	59,7
6	PCy <sub>3</sub> (5)	Pyridine (10)	15	60	44	95,1	4,7	0,2	94,2
7	PCy <sub>3</sub> (5)	THF (5)	10	29	295	92,8	6,7	0,5	89,6

- 10  $n_{Ni(2-EH)2} = 20$   $\mu$ mol, 15 éq. EtAlCl<sub>2</sub>, 2 MPa, 50°C, cyclohexane (100 mL). \* 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 permettent l'obtention d'une coupe butènes (C4) dans un rendement d'au moins 90,0 % et une sélectivité en butène-1 (1-C4) d'au moins 59,7%.

5

\*\*\*

Selon certains aspects, la présente invention concerne une ou plusieurs des réalisations suivantes.

Réalisation 1. Composition catalytique comprenant :

- 10 a) au moins un précurseur de nickel de degré d'oxydation (+II),  
b) au moins un ligand phosphine de formule  $PR^1R^2R^3$  dans lequel les groupements  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, sont choisis
- parmi les groupements aromatiques substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments,
  - 15 - et/ou parmi les groupements hydrocarbyles cycliques ou non, substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments,
- c) un agent activateur choisi dans le groupe formé par les composés chlorés et bromés d'hydrocarbylealuminium, pris seuls ou en mélange, et
- d) au moins une base de Lewis,
- 20 ladite composition présentant un rapport molaire du ligand phosphine sur le précurseur de nickel inférieur ou égal à 5, un rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine sur le précurseur de nickel entre 5 à 30, et un rapport molaire de l'agent activateur sur le précurseur de nickel supérieur ou égal à 6.

Réalisation 2. Composition selon la réalisation 1 dans laquelle rapport molaire du ligand phosphine sur le précurseur de nickel est compris entre 2 et 5.

Réalisation 3. Composition selon la réalisation 1 ou 2 dans laquelle le précurseur de nickel est choisi parmi le chlorure de nickel(II); le chlorure de nickel(II)(diméthoxyéthane); le bromure de nickel(II); le bromure de nickel(II)(diméthoxyéthane); le fluorure de nickel(II); l'iodure de nickel(II); le sulfate de nickel(II); le carbonate de nickel(II); le diméthylglyoxime de nickel(II);  
30 l'hydroxyde de nickel(II); l'hydroxyacétate de nickel(II); l'oxalate de nickel(II); les carboxylates de nickel(II) choisis dans le groupe formé par le 2-éthylhexanoate de nickel(II), l'acétate de

nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), les phénates de nickel(II); le chlorure de allylnickel(II); le bromure de allylnickel(II); le dimère du chlorure de methallylnickel(II); l'hexafluorophosphate de allylnickel(II); l'hexafluorophosphate de methallylnickel(II); le biscyclopentadienyle de nickel(II); le bisallyl de nickel(II) et le bisméthallyl nickel(II); sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.

Réalisation 4. Composition selon la réalisation 1 ou 2 dans laquelle le précurseur de nickel est choisi parmi le sulfate de nickel(II); le carbonate de nickel(II); le diméthylglyoxime de nickel(II); l'hydroxyde de nickel(II), l'hydroxyacétate de nickel(II); l'oxalate de nickel(II); les carboxylates de nickel(II) choisis dans le groupe formé par le 2-éthylhexanoate de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), les phénates de nickel(I I); l'hexafluorophosphate de allylnickel(I I); l'hexafluorophosphate de methallylnickel(II); le biscyclopentadienyle de nickel(II); le bisallyl de nickel(II) et le bisméthallyl nickel(II); sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.

Réalisation 5. Composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 4, dans laquelle les groupements  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  dudit ligand phosphine sont identiques.

Réalisation 6. Composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 5, dans laquelle les groupements aromatiques  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  du ligand phosphine  $PR^1R^2R^3$  sont choisis parmi le groupe comprenant les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylephényle, 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 et thiophényle.

Réalisation 7. Composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 5, dans laquelle les groupements hydrocarbyles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  du ligand phosphine  $PR^1R^2R^3$  comprennent 1 à 20 atomes de carbone.

Réalisation 8. Composition selon la réalisation 7 dans laquelle les groupements hydrocarbyles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  du ligand phosphine  $PR^1R^2R^3$  sont choisis parmi le groupe comprenant les

groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, tert-butyle, cyclopentyle, cyclohexyle, benzyle et adamantyle.

Réalisation 9. Composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 8, 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, et la pyrimidine.

Réalisation 10. Composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 9 dans laquelle l'agent activateur est choisi dans le groupe formé par le dichlorure de méthylaluminium ( $\text{MeAlCl}_2$ ), le dichlorure d'éthylaluminium ( $\text{EtAlCl}_2$ ), le sesquichlorure d'éthylaluminium ( $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ), le chlorure de diéthylaluminium ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ), le chlorure de diisobutylaluminium ( $\text{iBu}_2\text{AlCl}$ ), le dichlorure d'isobutylaluminium ( $\text{iBuAlCl}_2$ ), pris seuls ou en mélange.

Réalisation 11. Composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 10 dans lequel le rapport molaire de l'agent activateur sur le ligand phosphine est supérieur ou égal à 1.

Réalisation 12. Procédé d'oligomérisation d'une charge d'oléfines comprenant la mise en contact de ladite charge avec la composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 11 pour former un produit.

Réalisation 13. Procédé selon la réalisation 12 dans lequel la charge comprend des oléfines ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 2 et 10.

Réalisation 14. Procédé selon la réalisation 12 ou 13 conduit en système fermé, en système semi-ouvert, en continu ou en discontinu.

Réalisation 15. Procédé selon l'une quelconque des réalisations 12 à 14 dans lequel ledit procédé est un procédé de dimérisation de l'éthylène.

Réalisation 16. Utilisation du produit du procédé selon l'une quelconque des réalisations 12 à 15 comme composant de carburants pour automobiles.

## REVENDEICATIONS

1. Composition catalytique comprenant :
  - a) au moins un précurseur de nickel de degré d'oxydation (+II),
  - b) au moins un ligand phosphine de formule  $PR^1R^2R^3$  dans lequel les groupements  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents 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 hydrocarbyles cycliques ou non, substitués ou non et contenant ou non des hétéroéléments,
  - c) un agent activateur choisi dans le groupe formé par les composés chlorés et bromés d'hydrocarbylealuminium, pris seuls ou en mélange, et
  - d) au moins une base de Lewis,

ladite composition présentant un rapport molaire du ligand phosphine sur le précurseur de nickel inférieur ou égal à 5, un rapport molaire de l'ensemble base de Lewis et ligand phosphine sur le précurseur de nickel entre 5 à 30, et un rapport molaire de l'agent activateur sur le précurseur de nickel supérieur ou égal à 6.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle rapport molaire du ligand phosphine sur le précurseur de nickel est compris entre 2 et 5.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le précurseur de nickel est choisi parmi le chlorure de nickel(II); le chlorure de nickel(II)(diméthoxyéthane); le bromure de nickel(II); le bromure de nickel(II)(diméthoxyéthane); le fluorure de nickel(II); l'iodure de nickel(II); le sulfate de nickel(II); le carbonate de nickel(II); le dimethylglyoxime de nickel(II); l'hydroxyde de nickel(II); l'hydroxyacétate de nickel(II); l'oxalate de nickel(II); les carboxylates de nickel(II) choisis dans le groupe formé par le 2-éthylhexanoate de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), les phénates de nickel(II); le chlorure de allylnickel(II); le bromure de allylnickel(II); le dimère du chlorure de methallylnickel(II); l'hexafluorophosphate de allylnickel(II); l'hexafluorophosphate de

methallylnickel(II); le biscyclopentadienyle de nickel(II); le bisallyl de nickel(II) et le bisméthallyl nickel(II); sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le précurseur de nickel est choisi parmi le sulfate de nickel(II); le carbonate de nickel(II); le diméthylglyoxime de nickel(II); l'hydroxyde de nickel(II), l'hydroxyacétate de nickel(II); l'oxalate de nickel(II); les carboxylates de nickel(II) choisis dans le groupe formé par le 2-éthylhexanoate de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), les phénates de nickel(I); l'hexafluorophosphate de allylnickel(I); l'hexafluorophosphate de methallylnickel(II); le biscyclopentadienyle de nickel(II); le bisallyl de nickel(II) et le bisméthallyl nickel(II); sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle les groupements  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  dudit ligand phosphine sont identiques.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle les groupements aromatiques  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  du ligand phosphine  $PR^1R^2R^3$  sont choisis parmi le groupe comprenant les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylephényle, 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, bisnaphtyle, pyridyle, bisphényle, furanyle et thiophényle.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle les groupements hydrocarbyles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  du ligand phosphine  $PR^1R^2R^3$  comprennent 1 à 20 atomes de carbone.

8. Composition selon la revendication 7 dans laquelle les groupements hydrocarbyles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  du ligand phosphine  $PR^1R^2R^3$  sont choisis parmi le groupe comprenant les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, tert-butyle, cyclopentyle, cyclohexyle, benzyle et adamantyle.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, 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, et la pyrimidine.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans laquelle l'agent activateur est choisi dans le groupe formé par le dichlorure de méthylaluminium ( $\text{MeAlCl}_2$ ), le dichlorure d'éthylaluminium ( $\text{EtAlCl}_2$ ), le sesquichlorure d'éthylaluminium ( $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ), le chlorure de diéthylaluminium ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ), le chlorure de diisobutylaluminium ( $\text{iBu}_2\text{AlCl}$ ), le dichlorure d'isobutylaluminium ( $\text{iBuAlCl}_2$ ), pris seuls ou en mélange.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le rapport molaire de l'agent activateur sur le ligand phosphine est supérieur ou égal à 1.
12. Procédé d'oligomérisation d'une charge d'oléfines comprenant la mise en contact de ladite charge avec la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour former un produit.
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.
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 quelconque des revendications 12 à 14 dans lequel ledit procédé est un procédé de dimérisation de l'éthylène.
16. Utilisation du produit du procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15 comme composant de carburants pour automobiles.