



NORGE

[NO]

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 137048

(51) Int. Cl.² C 07 C 3/21, C 07 C 11/02

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr. 740807
(22) Inngitt 07.03.74
(23) Løpedag 07.03.74

(41) Alment tilgjengelig fra 10.09.74
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 12.09.77

(30) Prioritet begjært 08.03.73, Belgia, nr. 128508

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved oligomerisering av olefiner, og katalytisk system for anvendelse av denne.

(71)(73) Søker/Patenthaver LABOFINA S.A.,
33, rue de la Loi,
Brussel,
Belgia.

(72) Oppfinner EMMANUEL R.E.G. DRAGUEZ TRIPELS DE HAULT, Waterloo,
MARCEL VAN TONGELEN, Diegem,
HENRI ROBERT DEBUS, Meise,
Belgia.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår anvendelse av et nytt katalytisk system for oligomerisering av olefiner med lav molekylvekt. Oppfinnelsen angår særlig dimerisering og/eller codimerisering av olefiner, spesielt propylen.

Det er kjent at olefiniske hydrocarboner kan overføres til olefiner med høyere molekylvekt under anvendelse av et alkylaluminium sammen med nikkel eller et nikkelsalt. Ved denne fremgangsmåte tillater aluminiumforbindelsen og nikkel eller nikkelforbindelsene å selektivt overføre olefiner til oligomerer. Imidlertid oppstår der visse driftsvanskeligheter ved bruk av kolloidalt nikkel, og organiske komplekser av nikkel anvendes derfor fortrinsvis. Katalytiske systemer omfattende et organometallisk aluminiumhalogenid og et organisk nikkelkompleks er homogene, og oligomerer av olefiner fremstilles med disse systemer under milde reaksjonsbetingelser (US patentskrift 2.969.408 og fransk patent 1.519.181).

Et mål ved foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe et forbedret og nytt katalytisk system. Et annet mål er å tilveiebringe en forbedret fremgangsmåte ved oligomerisering av olefiner.

Foreliggende oppfinnelse angår følgelig en fremgangsmåte ved oligomerisering av olefiner under anvendelse av et katalysatorsystem med en organisk aluminiumforbindelse av formelen $\text{Al(R)}_n\text{X}_{3-n}$ eller en blanding av slike forbindelser, hvori R betegner en rettkjedet eller forgrenet alkylgruppe med 2 - 18 carbonatomer, $n = 1, 2$ eller 3, og X betegner et halogenatom, ved hvilken fremgangsmåte olefinet bringes i kontakt med katalysatorsystemet ved en temperatur på fra -40 til 120°C og et trykk på fra 1 til 60 ata, hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at kata-

lysatorsystemet inneholder en aktivator som består av en forbindelse av formel $R'X$ hvori R' betegner en rettkjedet eller forgrenet alkylgruppe med 3 - 12 carbonatomer, som eventuelt kan være substituert med en aryl- eller cycloalkylgruppe, og hvor X betegner halogen, idet molforholdet mellom aktivatoren og aluminiumforbindelsen er mellom 0,05 og 20.

Ifølge en foretrukken utførelsesform anvendes et katalytisk system som inneholder en organo-aluminiumforbindelse av generell formel AlR_2X eller $AlRX_2$, eller en blanding av slike forbindelser hvor R og X har de ovenfor angitte betydninger, spesielt en forbindelse eller en blanding av forbindelser hvor R er et ethyl-, propyl- eller butylradikal.

Det har ikke medført noen fordeler å anvende en forbindelse hvor R -radikalet inneholder mere enn 18 carbonatomer. I forbindelsen av formelen AlR_2X kan begge R -radikaler være forskjellige. Diethylaluminium-monoklorid, ethylaluminium-diklorid og deres blandinger er lett tilgjengelige og anvendes derfor fortrinsvis.

Det katalytiske system omfatter - foruten den ovenfor beskrevne aluminiumforbindelse - et organisk nikkelkompleks. Dette kompleks omfatter Lewis-baser slik som fosfin, arsin eller en chelaterende gruppe. F.eks. kan det organiske kompleks være nikkel-acetylacetonat, nikkel-benzoylacetonat, og forbindelser av generell formel $Ni[P(R'')_3]_2X_2$ hvor X er et halogen- og R'' et alkyl-, cycloalkyl- eller arylradikal. Et fosfin hvor R'' -radikalet er et radikal med lav molekylvekt anvendes fortrinsvis, da aktiviteten til det katalytiske system pr. vektenhet er høy. Diklorbis(trialkylfosfin)nikkel hvor alkylradikalet er methyl-, ethyl-, n - eller isopropyl-, n - eller isobutyl-radikal, eller enda mer diklorbis(trifenylfosfin)nikkel eller diklorbis(tricyclohexylfosfin)nikkel anvendes i særdeleshet.

Det katalytiske system omfatter aluminiumforbindelsen anvendt i en mengde, uttrykt i molforholdet i forhold til nikkelforbindelsen, på mere enn 1, og fortrinsvis mellom 2 og 100.

Saltsyre og selv salpetersyre har allerede vært foreslått som aktivatorer for slike katalytiske systemer. Imidlertid vil problemer med hensyn til korrosjon som oppstår ved bruk av slike aktivatorer, gjøre anvendelse av disse lite økonomisk i industriell målestokk. Andre aktivatorer slik som vann har også vært foreslått for å øke omdannelseshastigheten av utgangsolefinet. Imidlertid medfører anvendelse av vann visse ulemper, slik som dannelsen av faste avleiringer i reaktoren. Ifølge oppfinnelsen tilsettes et alkylhalogenid inneholdende fra 3 til 12 carbonatomer til det katalytiske system, nærmere bestemt et klorid og i særdeleshet et tert-alkylklorid, slik som tert-amylklorid, 2-klor-2-metylhexan, tert-butyklorid som tilfører det katalytiske system en betydelig øket aktivitet. Dette resultat er uventet, fordi tert-butyklorid allerede har vært beskrevet som en gift for polymerisasjonskatalysatorer av Friedel-Crafts-typen.

Mengden av aktivator, uttrykt i molforhold i forhold til aluminiumforbindelsen overskrider ikke 20, og kan være så lav som 0,05. Fortrinsvis anvendes aktivatoren i et molforhold mellom 0,1 og 6.

Vanligvis utføres dimeriseringsreaksjonen ved en temperatur varierende mellom -40 og 120°C , fortrinsvis mellom 0 og 100°C . Videre utføres reaksjonen ved et trykk varierende mellom 1 og 60 atm., selv om lavere trykk enn atmosfæretrykk eller trykk høyere enn 60 atm. kan anvendes. Vanligvis reguleres temperatur og trykk slik at reaksjonsmediet opprettholdes i væskefase. Enn-

videre vil valg av temperatur avhenge av det anvendte olefin, og også av den ønskede oligomeriseringsgrad. En temperatur mellom 0 og 80°C er mere fordelaktig enn en høyere temperatur ved dimerisering av propylen.

Reaksjonen kan utføres i nærvær av et inert organisk oppløsningsmiddel slik som en paraffin, en cycloparaffin, et aromatisk hydrocarbon eller et halogenert hydrocarbon, spesielt et aromatisk halogenert hydrocarbon slik som klorbenzen.

De karakteristiske trekk ved oppfinnelsen er illustrert i de etterfølgende eksempler.

Eksempel 1

50 mg diklorbis(tributylfosfin)nikkel ble under nitrogenatmosfære innført i en reaktor, hvorefter 100 ml propylen ble innført. Blandingen ble omrørt med en magnetrører, og autoklaven ble holdt ved en temperatur på 30°C og under et trykk på fra 11 til 13 kg/cm². 0,5 g diethylaluminiummonoklorid ble derefter innført ved innsprøytnings under trykk, og kloridet ble efterskyllet med 50 ml propylen. Innsprøytningsøyeblikket ble betraktet som start av reaksjonen (tid null).

30 minutter etter starttiden ble 150 ml propylen innført, hvorefter 4 suksessive tilsetninger av aktivator ble utført, henholdsvis 40, 50, 60 og 70 minutter etter starttid. Aktivatormengden var slik at de økende molforhold mellom aktivator og aluminiumforbindelse var henholdsvis 1, 3, 8 og 18. For hver tilsetning ble aktivatoren efterspylt med 40 ml propylen.

Efter 80 minutters reaksjon ble en siste innføring av propylen utført, slik at den totale mengde anvendt propylen var 500 ml.

Efter 90 minutters reaksjon ble uomsatt propylen fjernet, og reaksjonsproduktet ble uttappet og vasket med en 0,1N alkalisk oppløsning og derefter med vann.

Under anvendelse av denne fremgangsmåte ble der utført flere forsøk i nærvær av forskjellige aktivatorer. Resultatene av forsøkene er vist i den etterfølgende tabell i sammenligning med lignende forsøk uten aktivator.

Aktivator	Omdannelse av C_3H_6 (vekt%) basert på brukt C_3H_6
1-klorbutyl	35,3
2-klorbutyl	56,1
tert-butylklorid	73,9
tert-butylbromid	51,3
tert-amylklorid	66,7
2-klor-2-methylhexan	65,6
vann	67,3
uten aktivator	15,6

Eksempel 2

Fremgangsmåten ifølge eksempel 1 ble gjentatt, men under anvendelse av 21,5 mg nikkel-acetylacetonat.

Aktivatoren var tert-butylklorid.

Omdannelseshastigheten av propylen var 44,1%.

Eksempel 3

Fremgangsmåten ifølge eksempel 1 ble gjentatt, men propylenet ble behandlet ved en temperatur på 40°C og under et trykk på 40 kg/cm² i nærvær av et katalytisk system inneholdende:

ethylaluminium-diklorid

bis(tricyclohexylfosfin)diklorid

tert-butylklorid (molforhold = 5 i forhold til aluminiumforbindelse).

Omdannelseshastigheten av propylen var 63,5%.

Eksempel 4

Fremgangsmåten ifølge eksempel 1 ble gjentatt, men under anvendelse av tert-butylklorid som aktivator, og i nærvær av diethylcyclohexan som løsningsmiddel. Omdannelseshastigheten for propylen var 68,6%.

Lignende resultater ble erholdt ved bruk av diethylbenzen, toluen, isooctan, cyclohexan og klorbenzen som løsningsmiddel.

Eksempel 5

Fremgangsmåten ifølge eksempel 1 ble gjentatt, men under anvendelse av ethylen og en reaksjonstemperatur på 20°C og et trykk på 30 kg/cm², i nærvær av diethylbenzen som løsningsmiddel. Aluminiumforbindelsen ble efterspylt med det løsningsmiddel som ble innført i reaktoren. Aktivatoren var tert-butylklorid.

Det erholdte produkt besto hovedsakelig av buten, spesielt 2-buten.

Et lignende forsøk, utført ved 75°C, ga en blanding inneholdende en større mengde olefin inneholdende 6 carbonatomer og mer.

Eksempel 6

Fremgangsmåten ifølge eksempel 1 ble gjentatt, men under anvendelse av en blanding inneholdende like volumer ethylen og propylen. Denne blanding ble behandlet ved en temperatur på 0°C og under et trykk på 20 kg/cm², i nærvær av et katalytisk system omfattende like volumer av diethylaluminium-monoklorid og ethylaluminium-diklorid, sammen med bis(trihexylfosfin)nikkel-dibromid og tert-butylklorid, og hvor molforholdet mellom den sistnevnte og aluminiumforbindelsen var 5. n-hexan ble også tilsatt som løsningsmiddel.

Det erholdte produkt besto hovedsakelig av C₆-olefiner og C₅-olefiner, de sistnevnte inneholdende hovedsakelig pentener og 2-methyl-buten.

Eksempel 7

Fremgangsmåten ifølge eksempel 1 ble gjentatt, men i nærvær av et katalytisk system inneholdende:

ethylaluminium-dibromid

bis(triisopropylfosfin)nikkel-dibromid

dodecylbromid

i nærvær av klorbenzen som løsningsmiddel.

3 forsøk ble utført ved varierende molarforhold mellom aluminiumforbindelsen og nikkelforbindelsen. I hvert forsøk ble molforholdet mellom aktivator og aluminiumforbindelsen opprettholdt lik 3.

Følgende resultater ble erholdt:

Molforhold Aluminiumforbindelse/nikkelforbindelse	Omdannelse av C_3H_6 (% av brukt C_3H_6)
20	56,7
40	63,1
85	63,8

Eksempel 8

Et forsøk på dimerisering av propylen ble utført i kontinuerlig fase, under et trykk på 25 kg/cm^2 og en midlere temperatur i reaktoren på $61,8^\circ\text{C}$.

Det ble anvendt et katalytisk system omfattende:
en blanding av diethylaluminium-monoklorid og ethylaluminium-diklorid

diklorbis(tributylfosfin)nikkel
tert-butylklorid

med et vektforhold $\text{Al/Ni} = 19,9$. Mengden av nikkelkomplekset var $60,2 \text{ g}$ og mengden av tert-butylkloridet var 227 , uttrykt i vektdeler til 1 million vektdeler brukt propylen.

Oppholdstiden i reaktoren (beregnet fra formelen

$$\frac{60 \times \text{reaktorvolum i cm}^3}{\text{volum av innført } C_3H_6 \text{ i cm}^3} \Bigg) \quad 19 \text{ minutter.}$$

Omdannelseshastigheten til oligomerer av det innførte propylen var $93,4\%$ med en selektivitet i dimerer på $82,4\%$.

Omdannelseshastigheten og/eller selektiviteten kan varieres ved å modifisere visse driftsbetingelser, nærmere bestemt reaksjonstemperaturen og konsentrasjonen av aktivator.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved oliomerisering av olefiner under anvendelse av et katalysatorsystem med en organisk aluminiumforbindelse av formelen $\text{Al}(\text{R})_n\text{X}_{3-n}$ eller en blanding av slike forbindelser, hvori R betegner en rettkjedet eller forgrenet alkylgruppe med 2 - 18 carbonatomer, $n = 1, 2$ eller 3, og X betegner et halogenatom, og et nikkelorganisk kompleks ved hvilken fremgangsmåte olefinet bringes i kontakt med katalysatorsystemet ved en temperatur på fra -40 til 120°C og et trykk på fra 1 til 60 ata, k a r a k t e r i s e r t ved at katalysatorsystemet inneholder en aktivator som består av en forbindelse av formel $\text{R}'\text{X}$ hvori R' betegner en rettkjedet eller forgrenet alkylgruppe med 3 - 12 carbonatomer, som eventuelt kan være substituert med en aryl- eller cycloalkylgruppe, og hvor X betegner halogen, idet molforholdet mellom aktivatoren og aluminiumforbindelsen er mellom 0,05 og 20.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at der som aktivator anvendes tert. butylklorid.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 2, k a r a k t e r i s e r t ved at der anvendes et molforhold mellom aktivator og aluminiumforbindelse på mellom 0,1 og 6.
4. Katalytisk system for oligomerisering av olefiner ved fremgangsmåten ifølge krav 1, hvilket system inneholder en aluminiumforbindelse av formelen $\text{Al}(\text{R})_n\text{X}_{3-n}$ eller en blanding av slike forbindelser, hvor R er et rettkjedet eller forgrenet alkylradikal inneholdende fra 2 til 18 carbonatomer, og hvor n er 1, 2 eller 3, og hvor X er et halogen, og et nikkelorganisk kompleks, k a r a k t e r i s e r t ved at systemet omfatter en aktivator bestående av en forbindelse av formelen $\text{R}'\text{X}$ hvor R' er et rettkjedet eller forgrenet alkylradikal inneholdende fra 3 til 12 carbonatomer, som eventuelt er substituert med et aryl- eller cycloalkylradikal, X er et halogen, og hvor molforholdet mellom aktivator og aluminiumforbindelsen er mellom 0,05 og 20.
5. Katalytisk system ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t ved at aktivatoren er tert-butylklorid.
6. Katalytisk system ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t ved at molforholdet mellom aktivatoren og aluminiumforbindelsen er mellom 0,1 og 6.