

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 2/34

C07C 11/02

B01J 31/22



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01109134.7

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1202049C

[22] 申请日 2001.3.9 [21] 申请号 01109134.7

[71] 专利权人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100011 北京市东城区安德路 16 号洲际大厦

[72] 发明人 阎卫东 刘彬彬 胡友良 宫伟军

徐文清 王 航 马建江 姜 涛

审查员 陈俊霞

[74] 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有限公司

代理人 刘天语

权利要求书 2 页 说明书 5 页

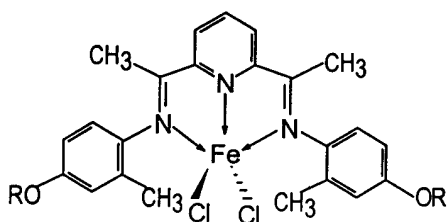
[54] 发明名称 一种乙烯齐聚的铁系催化剂组合物及其应用

[57] 摘要

一种用于乙烯齐聚的催化剂组合物，其特征为：该组合物由主催化剂、助催化剂混合物组成。主催化剂为铁系亚胺基配位化合物，助催化剂为甲基铝氧烷、烷基铝、GaCl₃ 混合物。其中亚胺基为 2, 6 - 二乙酰基吡啶或 2, 5 - 二乙酰基吡咯与 2 - 甲基 - 4 - 烷氧基苯胺或 2 - 甲基 - 4 - 苯氧基苯胺反应得到。α - 烯烃的碳数分布在 C₆ - C₂₈ 之间，其中 C₆ - C₂₀ 大于 80%。

ISSN 1008-4274

1. 一种用于乙烯齐聚的铁系催化剂组合物，其特征是：主催化剂结构式为：



其中 R 为 C₁-C₄烷基，苯基、C₁-C₄烷基一、二或三取代的苯基以及含有卤素一、二或三取代苯基或含有卤素的 C₁-C₄烷基相应的一、二或三取代苯基；

所述的主催化剂是将 2, 6-二乙酰基吡啶与 2-甲基-4-烷氧基苯胺或 2-甲基-4-苯氧基苯胺反应得到的产物，再与 FeCl₂ · 4H₂O 和四氢呋喃一起反应得到；

助催化剂为甲基铝氧烷、三异丁基铝和 GaCl₃的混合物，其中：甲基铝氧烷与三异丁基铝的物质的量比为 100: 1-1: 1， GaCl₃与甲基铝氧烷和三异丁基铝的物质的量比为 1: 100: 10-1: 10000: 100。

2. 根据权利要求 1 所述的铁系催化剂组合物，其特征在于：C₁-C₄烷基为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。

3. 根据权利要求 1 所述的铁系催化剂组合物，其特征在于：C₁-C₄烷基一、二或三取代的苯基为 2-甲基苯基、4-甲基苯基、2, 4-二甲基苯基、2, 6-二甲基苯基、2, 4, 6-三甲基苯基，2-乙基苯基、4-乙基苯基、2, 4-二乙基苯基、2, 4, 6-三乙基苯基，2-丙基苯基、4-丙基苯基、2, 4-二丙基苯基、2, 6-二丙基苯基、2, 4, 6-三丙基苯基，2-异丙基苯基、4-异丙基苯基、2, 4-二异丙基苯基、2, 6-二异丙基苯基、2, 4, 6-三异丙基苯基，2-丁基苯基、4-丁基苯基、2, 4-二丁基苯基、2, 6-二丁基苯基、2, 4, 6-三丁基苯基，2-异丁基苯基、4-异丁基苯基、2, 4-二异丁基苯基、2, 6-二异丁基苯基、2, 4, 6-三异丁基苯基，2-叔丁基苯基、4-叔丁基苯基、2, 4-二叔丁基苯基、2, 6-二叔丁基苯基、2, 4, 6-三叔丁基苯基。

4. 根据权利要求 1 所述的铁系催化剂组合物，其特征在于：含有卤素一、二或三取代的苯基为 2-氯苯基、4-氯苯基、2, 4-二氯苯基、2, 4, 6-三氯苯

基, 2-溴苯基、4-溴苯基、2, 4-二溴苯基、2, 4, 6-三溴苯基。

5. 根据权利要求1所述的铁系催化剂组合物, 其特征在于: 含卤素的 C_1-C_4 烷基相应的一、二或三取代苯基为 2-溴-4-甲基苯基、2-溴-6-甲基苯基、2, 6-二溴-4-甲基苯基、4-溴-2, 6-二甲基苯基, 2-氯-4-甲基苯基、2-氯-6-甲基苯基、2, 6-二氯-4-甲基苯基、4-氯-2, 6-二甲基苯基。

6. 根据权利要求1所述的铁系催化剂组合物, 其特征在于: 甲基铝氧烷和三异丁基铝的物质的量比在 90: 1-10: 1。

7. 一种线性 α -烯烃的制备方法, 其特征在于: 在权利要求1的铁系催化剂组合物存在下, 乙烯齐聚制备 α -烯烃, 在无氧无水条件下, 乙烯压力 0.1-10MPa、反应温度 0-100 $^{\circ}$ C 时, 顺序加入有机溶剂、助催化剂和主催化剂溶液, 反应 5-60 分钟后, 冷却至 -10-0 $^{\circ}$ C, 加入甲醇终止反应, 经精馏分离得到线性 α -烯烃, 线性 α -烯烃选择性 >96%, 碳数分布在 C_6-C_{28} 之间, 其中 C_6-C_{20} 大于 80%。

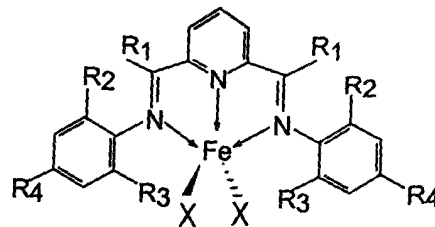
8. 根据权利要求7所述的一种线性 α -烯烃的制备方法, 其特征在于: 有机溶剂为石油醚、甲苯、二甲苯, 所述的主催化剂溶液的溶剂为 1, 2-二氯乙烷、二氯甲烷、三氯甲烷和邻二氯苯, 所述的助催化剂与主催化剂的物质的量比为 2000: 1-200: 1。

9. 根据权利要求8所述的一种线性 α -烯烃的制备方法, 其特征在于: 所述的助催化剂与主催化剂的物质的量比为 1500: 1-500: 1。

一种乙烯齐聚的铁系催化剂组合物及其应用

本发明涉及一种乙烯齐聚制备 α -烯烃的铁系催化剂组合物, 所得 α -烯烃碳数分布在 C_6 - C_{28} 之间, 其中 C_6 - C_{20} 大于80%。

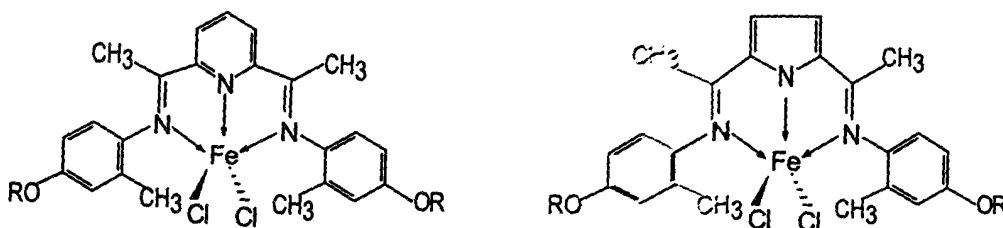
作为石化工业重要共聚单体、表面活性剂和润滑油重要的中间体和添加剂的 α -烯烃一直是重要的化工原料。这些 α -烯烃历来是石油化工产品市场的紧俏商品。其中绝大部分 α -烯烃由乙烯齐聚得到。所用催化剂主要有镍系、铬系、钴系、铝系和铁系等。近年来铁系催化剂以其对 α -烯烃的高选择性、高催化活性受到重视。已报道的铁系催化剂(J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 7143; Chem. Commun. 1998, 849; WO 99/02472)的结构为:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 均分别为氢原子、碳数1-30的烃基、取代烃基或惰性基团, X 为阴离子; 助催化剂为烷基铝。这些催化剂组合物催化乙烯齐聚所得 α -烯烃的碳数分布在 C_{10} - C_{32} 之间, 其中 C_6 - C_{20} α -烯烃的含量>50%。

本发明目的在于提高工业需求量最大的 α -烯烃的碳数分布为 C_6 - C_{18} 部分 α -烯烃的含量, 使所得 α -烯烃碳数大于80%所提供的一种乙烯齐聚的铁系催化剂组合物及其应用。

本发明的技术方案是, 一种用于乙烯齐聚的铁系催化剂组合物, 铁系催化剂的配位化合物为2, 6-二乙酰基吡啶或2, 5-二乙酰基吡咯与2-甲基-4-烷氧基苯胺或2-甲基-4-苯氧基苯胺反应得到的产物, 它与 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 和四氢呋喃一起反应得到的主催化剂铁系(II)亚烷基配位化合物, 结构式为:



其中 R 为 C₁-C₄烷基, 苯基、C₁-C₄烷基一、二或三取代的苯基以及含有卤素一、二或三取代苯基或含有卤素的 C₁-C₄烷基相应的一、二或三取代苯基;

助催化剂为甲基铝氧烷、三异丁基铝和 GaCl₃的混合物, 其中: 甲基铝氧烷与三异丁基铝的物质的量比为 100: 1-1: 1, GaCl₃与甲基铝氧烷和三异丁基铝的物质的量比为 1: 100: 10-1: 10000: 100。

C₁-C₄烷基为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。

C₁-C₄烷基一、二或三取代的苯基为 2-甲基苯基、4-甲基苯基、2, 4-二甲基苯基、2, 6-二甲基苯基、2, 4, 6-三甲基苯基, 2-乙基苯基、4-乙基苯基、2, 4-二乙基苯基、2, 4, 6-三乙基苯基, 2-丙基苯基、4-丙基苯基、2, 4-二丙基苯基、2, 6-二丙基苯基、2, 4, 6-三丙基苯基, 2-异丙基苯基、4-异丙基苯基、2, 4-二异丙基苯基、2, 6-二异丙基苯基、2, 4, 6-三异丙基苯基, 2-丁基苯基、4-丁基苯基、2, 4-二丁基苯基、2, 6-二丁基苯基、2, 4, 6-三丁基苯基, 2-异丁基苯基、4-异丁基苯基、2, 4-二异丁基苯基、2, 6-二异丁基苯基、2, 4, 6-三异丁基苯基, 2-叔丁基苯基、4-叔丁基苯基、2, 4-二叔丁基苯基、2, 6-二叔丁基苯基、2, 4, 6-三叔丁基苯基。

含有卤素的一、二或三取代苯基为 2-氯苯基、4-氯苯基、2, 4-二氯苯基、2, 4, 6-三氯苯基, 2-溴苯基、4-溴苯基、2, 4-二溴苯基、2, 4, 6-三溴苯基。

含卤素的 C₁-C₄烷基相应的一、二或三取代苯基为 2-溴-4-甲基苯基、2-溴-6-甲基苯基、2, 6-二溴-4-甲基苯基、4-溴-2, 6-二甲基苯基, 2-氯-4-甲基苯基、2-氯-6-甲基苯基、2, 6-二氯-4-甲基苯基、4-氯-2, 6-二甲基苯基。

甲基铝氧烷和三异丁基铝的物质的量比尤其在 90: 1-10: 1 为佳。

用于乙烯齐聚铁系催化剂组合物的制备线性 α-烯烃的应用, 在主催化剂铁系 (II) 亚胺基配位化合物、助催化剂甲基铝氧烷、三异丁基铝和 GaCl₃的混合物存在下, 乙烯齐聚制备 α-烯烃, 在无氧无水条件下, 乙烯压力 0.1-10MPa、反应温度 0-100℃时, 顺序加入有机溶剂、助催化剂和主催化剂

溶液，反应 5-60 分钟后，冷却至 $-10-0^{\circ}\text{C}$ ，加入甲醇终止反应，经精馏分离得到线性 α -烯烃，线性 α -烯烃选择性 $>96\%$ ，碳数分布在 C_6-C_{28} 之间，其中 C_6-C_{20} 大于 80%。

一种用于乙烯齐聚铁系催化剂组合物制备线性 α -烯烃的应用，有机溶剂为石油醚、甲苯、二甲苯，所述的主催化剂溶液的溶剂为 1, 2-二氯乙烷、二氯甲烷、三氯甲烷和邻二氯苯，所述的助催化剂与主催化剂的物质的量比为 2000: 1-200: 1，尤其是 1500: 1-500: 1。

实施例 1:

200 毫克 2, 6-二乙酰基吡啶和 6 毫升 2-甲基-4-甲氧基苯胺加入到 250 毫升双口瓶，加入 50 毫升二氯甲烷，滴加 0.2 毫升甲酸，回流 30 小时。 -30°C 冷冻 12 小时。过滤并用冷冻甲醇洗涤 3 次。所得产物为 2, 6-二[1-(2-甲基-4-甲氧基苯亚胺)乙基]吡啶。产物真空干燥后，在氩气中保存。

实施例 2:

200 毫克 2, 6-二乙酰基吡啶和 3 毫升 2-甲基-4-叔丁氧基苯胺加入到 250 毫升双口瓶，加入 50 毫升二氯甲烷，滴加 0.1 毫升甲酸，回流 30 小时。 -30°C 冷冻 12 小时。过滤并用冷冻甲醇洗涤 3 次。所得产物为 2, 6-二[1-(2-甲基-4-叔丁氧基苯亚胺)乙基]吡啶。产物真空干燥后，在氩气中保存。

实施例 3:

200 毫克 2, 6-二乙酰基吡啶和 8 毫升 2-甲基-4-异丙氧基苯胺加入到 250 毫升双口瓶，加入 50 毫升二氯甲烷，滴加 0.1 毫升甲酸，回流 30 小时。 -30°C 冷冻 12 小时。过滤并用冷冻甲醇洗涤 3 次。所得产物为 2, 6-二[1-(2-甲基-4-异丙氧基苯亚胺)乙基]吡啶。产物真空干燥后，在氩气中保存。

实施例 4:

200 毫克 2, 6-二乙酰基吡啶和 10 毫升 2-甲基-4-苯氧基苯胺加入到 250 毫升双口瓶，加入 50 毫升二氯甲烷，滴加 0.3 毫升甲酸，回流 48 小时。 -30°C 冷冻 12 小时。过滤并用冷冻甲醇洗涤 3 次。所得产物为 2, 6-二[1-(2-甲基-4-苯氧基苯亚胺)乙基]吡啶。产物真空干燥后，在氩气中保存。

实施例 5:

200 毫克 2, 6-二乙酰基吡啶和 3 毫升 2-甲基-4-(2, 6-二甲基苯基)苯

胺加入到 250 毫升双口瓶，加入 50 毫升 1, 2-二氯乙烷，滴加 0.1 毫升甲酸，回流 30 小时。 -30°C 冷冻 12 小时。过滤并用冷冻甲醇洗涤 3 次。所得产物为 2, 6-二[1-(2-甲基-4-(2, 6-二甲基苯基)苯亚胺)乙基]吡啶。产物真空干燥后，在氩气中保存。

实施例 6:

在 100 毫升双口反应瓶中抽真空一充氩气反复三次后，在氩气保护下分别加入 120 毫克实施例 1-3 的产物和 80 毫克 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，加入 30 毫升无水四氢呋喃，室温搅拌 10 小时，得到兰色固体。过滤并用冷冻无水乙醚洗涤 3 次。真空干燥，氩气下保存。

实施例 7:

在 100 毫升双口反应瓶中抽真空一充氩气反复三次后，在氩气保护下分别加入 150 毫克实施例 4-5 的产物和 80 毫克 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，加入 30 毫升无水四氢呋喃，室温搅拌 8 小时，得到兰色固体。过滤并用冷冻无水乙醚洗涤 3 次。真空干燥，氩气下保存。

实施例 8:

在 250 毫升双口反应瓶中抽真空一乙烯反复三次后，充入乙烯至 0.1MPa，加入 100 毫升的甲苯。注入 5.0 毫升按甲基铝氧烷：三异丁基铝： GaCl_3 物质的量比为 1000：10：1 的助催化剂甲苯混合溶液，该混合溶液按铝计为 10%。注入 2.5 毫升实施例 6 的 $1 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 催化剂 1, 2-二氯乙烷溶液。迅速增加乙烯压力至 1.5MPa， 90°C 反应 20 分钟。冷却至 0°C ，加入丙酮终止反应。精馏分离产物。色谱分析，线性 α -烯烃为 96%，碳数分布在 C_6 - C_{24} 之间，其中 C_6 - C_{20} 为 81%。

实施例 9:

在 250 毫升双口反应瓶中抽真空一乙烯反复三次后，充入乙烯至 0.1MPa，加入 100 毫升的石油醚。注入 3.0 毫升按甲基铝氧烷：三异丁基铝： GaCl_3 物质的量比为 100：10：1 的助催化剂甲苯混合溶液，该混合溶液按铝计为 10%。注入 2.5 毫升实施例 6 的 $1 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 催化剂 1, 2-二氯乙烷溶液。迅速增加乙烯压力至 5.0MPa， 50°C 反应 10 分钟。冷却至 0°C ，加入丙酮终止反应。精馏分离产物。色谱分析，线性 α -烯烃为 96%，碳数分布在 C_6 - C_{24} 之间，其中

C₆-C₂₀为 81%。

实施例 10:

在 250 毫升双口反应瓶中抽真空—乙烯反复三次后，充入乙烯至 0.1MPa，加入 100 毫升的 1, 2-二氯乙烷。注入 4.0 毫升按甲基铝氧烷：三异丁基铝：GaCl₃物质的量比为 100: 10: 1 的助催化剂甲苯混合溶液，该混合溶液按铝计为 10%。注入 2.5 毫升实施例 6 的 1×10^{-6} mol/L 催化剂 1, 2-二氯乙烷溶液。迅速增加乙烯压力至 5.0MPa，20℃反应 20 分钟。冷却至 0℃，加入丙酮终止反应。精馏分离产物。色谱分析，线性 α-烯烃为 96%，碳数分布在 C₆-C₂₄ 之间，其中 C₆-C₂₀为 84%。