

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 2/26

C07C 11/107



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00107545.4

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1128776C

[22] 申请日 2000.5.18 [21] 申请号 00107545.4

[71] 专利权人 中国石油大庆石化分公司研究院

地址 163714 黑龙江省大庆市卧里屯

[72] 发明人 王刚 谢明和 王斯晗 曲家波

赵景红 张宝军 陈谦 袁宗胜

韩雪梅 李兰芳 吴林美 朱明慧

白耀华

审查员 任晓兰

[74] 专利代理机构 北京万科园知识产权代理有限公司

代理人 张亚军 曹诗健

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 一种乙烯齐聚制 1-己烯的催化剂

[57] 摘要

本发明是一种乙烯齐聚制 1-己烯催化剂组合物及其应用,所述的催化剂是由铬化合物、吡咯衍生物、烷基铝化合物以及由一种改进剂组成的四元铬系催化剂组合物,其特点在于改进剂是由通式为  $X_mAR_n$  的化合物(式中 X 为 Cl, F,  $m=3-6$ , R 为 F、Cl、Br、 $CCl_3$  或 H,  $n=0-2$ , A 为单脂环烷基或苯基)。该催化剂用于乙烯齐聚制 1-己烯,具有反应活性和选择性高及副产物聚乙烯生成量少的特点。

ISSN 1008-4274

1.一种乙烯齐聚制1-己烯催化剂,包括铬化物a、吡咯衍生物b、烷基铝c,其特征在于引入一种改进剂d组成四元催化剂组合物,组合物的摩尔比为a:b:c:d=1:3-6:50-150:5-20,所述的改进剂d为1,2,3,4,5,6-六氯环己烷 $\gamma$ -体、1,4-二(三氯代甲基)-2,3,5,6-四氯苯、1,3,5-三(三氯代甲基)-2,4,6-三氯苯。

2.权利要求1所述的催化剂的制备方法,其特征在于制备过程包括以下步骤:铬化物a和改进剂d分别溶解到溶剂中,再进行混合,然后在有乙烯存在的齐聚条件下将该混合溶液加入到含吡咯衍生物b和烷基铝c的烷烃溶液中混合,所述的溶剂选自正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、正癸烷、正十二烷、环己烷、甲基环己烷、环戊烷中的一种或多种混合物。

3.权利要求1所述的催化剂的应用,其特征在于用于乙烯齐聚制备1-己烯的方法为:在乙烯齐聚的常规设备中,按催化剂各组分有效量,在乙烯压力下进行催化剂原位制备,并不断地通入乙烯,使其与催化剂充分接触,发生乙烯齐聚,选择性地制取1-己烯,所述的反应条件:温度40-200℃、压力0.5-20.0Mpa、时间1-2小时,乙烯齐聚的反应溶液中的铬化物a的浓度为0.01-10.0 mmol/L,吡咯衍生物b为0.02-30mmol/L、烷基铝c为0.05-500 mmol/L、改进剂d为0.05-200mmol/L。

## 一种乙烯齐聚制 1-己烯的催化剂

本发明涉及烯烃低聚催化剂,更具体地说是一种用于乙烯齐聚制 1-己烯的铬系催化剂及其应用。

1-己烯是聚烯烃的重要共聚单体,由乙烯齐聚选择性制 1-己烯的方法,在 J.Chem.Soc,chem.commun.(1989,674—675 页)中已报道了均相三元铬系催化剂组合物催化乙烯齐聚选择性制造 1-己烯的方法,但该方法所用的催化剂催化活性和选择性都较低。

EP 0608447A1 中报道了一种改进的铬系催化剂组合物,用于乙烯齐聚和/或共聚,其中使用一种含铬的化合物作为催化剂组合物的组分之一;使用一种吡咯化合物作为铬系催化剂组合物的组分之二;采用了一种以路易斯酸和/或金属烷基化合物为活化剂作为该催化剂组合物的组分之三;同时还指出,催化剂体系中还可任选一种卤素源作为该催化剂组合物中的组分之四,该卤素源既可为无机卤化物,也可为众多类型的有机卤化物,与以前的铬系催化剂比,该催化剂对 1-己烯的选择性有较大程度的提高,但其催化活性不高。

JP 0832519 中使用了  $\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  化合物代替 EP0608447A1 中第四组分的卤素源,作为异辛酸铬、2,5-二甲基吡咯及三乙基铝三元催化剂的改进剂,形成了一种四元铬系催化剂组合物,该四元铬系催化剂的活性和选择性未得到明显的改进。

JP08134131 中探讨了一类卤代有机烷烃化合物作为铬系催化剂组合物中的改进剂的效果,其中使用了以末端相邻两个碳原子上含有三个以上卤素原子为特征的饱和卤代烷作为由异辛酸铬、2,5-二甲基吡咯及三乙基铝组成的三元催化剂的改进剂,其催化活性有所提高。

USP5,910,619 中报道了采用 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷作为由异辛酸铬、2,5-二甲基吡咯及三乙基铝三元体系催化剂的改进剂,组成四元催化剂组合物,该催化剂的活性虽有所提高,但仍不能满足要求,人们希望进一步改进催化剂的性能。

由上述可知,在铬系催化剂三个主要成分保持相对不变的情况下,人们把注意力集中于筛选适宜的改进剂,以期进一步改善用于乙烯齐聚选择性制 1-己烯的铬系催化剂的性能,使催化剂既有高的催化活性和高的目的产物 1-己烯的选择性,又使副产物聚乙烯的生成量尽量少。

本发明的目的是提供一种用于同时具有高活性和高选择性的乙烯齐聚制 1-己烯的四元铬系催化剂组合物及其制备方法和使用该催化剂催化乙烯齐聚选择性地制取 1-己烯的方法。

本发明的四元铬系催化剂组合物由铬化物 a、吡咯衍生物 b、烷基铝化合物 c 和改进剂 d 所组成,它们的摩尔比为 a:b:c:d=1:3-6:50-150:5-20。

本发明催化剂中的铬化物、吡咯衍生物、烷基铝化合物在已知的乙烯齐聚制取 1—己烯的方法中均有介绍，本发明的特点在于提出一种新的改进剂作为催化剂的第四组分，所述的改进剂化合物的通式为： $X_mAR_n$ ，式中：X 为 Cl、F；m 为 3—6 的整数；R 为 H、F、Cl、Br 或  $CCl_3$ ；n 为 0—3 的整数；A 为单脂环烷基或苯基。

本发明改进剂的优选化合物包括：

1.通式中 X 为 Cl、m=5、R 为 Cl、n=1、A 为环己烷基的化合物即 1, 2, 3, 5, 6—六氯环己烷  $\gamma$  一体；

2.通式中 X 为 Cl 或 F、m=4、R 为  $CCl_3$ 、n=2、A 为苯基的化合物，包括 1, 4--二(三氯代甲基)—2, 3, 5, 6—四氯苯、1, 3--二(三氯代甲基)—2, 4, 5, 6—四氯苯、1, 2--二(三氯代甲基)—3, 4, 5, 6—四氯苯、1, 4--二(三氯代甲基)—2, 3, 5, 6—四氯苯、1, 4--二(三氯代甲基)—2, 5—二氟—3, 6—二氯苯、1, 4--二(三氯代甲基)—2—氟—3, 5, 6—三氯苯、以 1, 4--二(三氯代甲基)—2, 3, 5, 6—四氯苯最佳。

3.通式中 X 为 Cl 或 F、m=3、R 为  $CCl_3$ 、n=3、A 为苯基的化合物即 1, 3, 5--三(三氯代甲基)—2, 4, 6—三氯苯。

本发明催化剂组合物中的铬化物,其通式为: $CrR^1_q$ ,式中  $R^1$  为有机阴离子或中性分子, $R^1$  中通常含有 1-10 个碳原子,q 为 0—6 的整数,铬的价态为 0—6 价,具体的  $R^1$  基团包括含羧基、 $\beta$ —二酮基及烃基的有机基团,从易于溶解和易于操作考虑,更适宜的铬化物包括醋酸铬/正辛酸铬/异辛酸铬/乙酰丙酮铬/二环戊二烯铬/二苯铬/环烷酸铬中的一种或两种的混合物,最佳为异辛酸铬/正辛酸铬/环烷酸铬。

本发明催化剂组合物中所述的吡咯衍生物,包括下列一种或多种化合物的混合物:2,4-二甲基吡咯/3,4-二甲基吡咯/2,5-二甲基吡咯/2,5-二甲基-3-乙基吡咯/吡咯酮-(2)/2-甲基-5-乙基吡咯/1,2,5-三甲基-3-乙基吡咯/2,5-二甲基吡咯-酮-(3)/1-甲基吡咯/2-甲基-吡咯/3-甲基吡咯及 2-甲基-吡咯酮-(4)。

本发明催化剂组合物中的烷基铝化合物包括下列化合物中一种或两种混合物:三乙基铝/三异丁基铝/三正丁基铝/乙氧基二乙基铝/氯代二乙基铝/氯代二异丁基铝/三正己基铝及二氯代乙基铝,优选三乙基铝。

本发明所使用的反应溶剂为能使催化剂成分互相均匀混溶及乙烯溶解度高的任意烷烃或环烷烃,可从下列化合物中优选一种或多种的混合物:正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、正癸烷,正十二烷、环己烷、甲基环己烷、环戊烷。

□

首先将改进剂(d)溶液与作为中心金属的铬化物(a)分别溶解到溶剂中后再进行混合,然后在有乙烯存在的齐聚条件下将该混合物溶液加入到含有吡咯化合物(b)和三烷基铝(c)的烷烃溶液中,并立即引发乙烯齐聚反应。按本发明的催化剂制备方法能赋予催化剂以较好的催化性能,因为首先使催化剂与铬化合物混

合将使改进剂优先占据了中心金属铬的三个相互成直角的配位键位置,这有利于三个乙烯分子同步活化,选择性地齐聚生成 1-己烯。

本发明的催化剂的具体应用即乙烯齐聚制备 1-己烯的方法,在乙烯齐聚的常规设备中,按催化剂各组分有效量,在乙烯压力下进行催化剂原位制备,并不断通入乙烯使它与催化剂进行充分接触,引起乙烯齐聚,选择性地生成目的产物 1-己烯。反应温度通常为 40-200°C,优选为 40-150°C,更优选为 60-130°C;反应压力通常为 0.5-20.0Mpa,优选为 1.0-15.0Mpa,更优选为 2.0-10.0Mpa;反应停留时间优选为 1-2 小时。在乙烯齐聚的反应溶液中,通常使铬化合物(a)的浓度为 0.01-10.0mmol/L,优选为 0.01-0.5mmol/L,更优选为 0.02-0.1mmol/L;吡咯衍生物(b)的浓度通常为 0.02-30mmol/L,优选为 0.03-2.0mmol/L,更优选为 0.05-0.5mmol/L;三烷基铝(c)的浓度通常为 0.05-500mmol/L,优选为 0.1-300mmol/L,更优选为 0.01-50mmol/L,改进剂(d)的浓度为 0.05-200mmol/L。

所述的 1-己烯的制备方式为间歇式/半连续式或连续式,各种反应方式所需的设备均是常规的且为市售的。

本发明的主要优点和效果:

本发明的铬系催化剂中所选择的改进剂,由于具有能够优先占据中心金属铬的三个相互成直角的配位键的结构和组成,有利于三个分子的乙烯在相互成直角的铬的三个配位键上配位,从而有利于三个分子乙烯的自聚而选择性地生成 1-己烯,因此催化剂具有反应活性高/目的产物 1-己烯选择性好,而副产物聚乙烯的生成量少的特点。

下面用实例更具体地描述本发明, 但不应理解为本发明仅限于这些内容。

#### 实例 1

将 0.5L 热压釜用庚烷洗净试压后,在 100°C 真空下干燥 1 小时,冷却至室温,用乙烯置换和充入乙烯至 0.02Mpa 待用。在手套箱中,将 2.0 毫升浓度为 12.5mmol/L 的 2,5-二甲基吡咯(b)的正庚烷溶液与 1.2 毫升浓度为 0.5mol/L 的三乙基铝的正庚烷的溶液(C)加入到含有 80 毫升正庚烷的注射器中,封闭出口待用。

另将 1.2 毫升浓度为 4.17mmol/L 的异辛酸铬(a)的正庚烷溶液与作为改进剂的 1.5 毫升浓度为 0.05mmol/L 的 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷  $\gamma$ -体(d)的正庚烷溶液两者均吸入 5ml 的注射器中,封闭出口待用。

将含有(b)和(c)的注射器,从加料口注射入反应釜,用乙烯置换,搅拌并充入乙烯至 2.5-3.0Mpa;将含有(a)和(d)的混合溶液注入到压弹中,用乙烯置换和充入乙烯至 5.0Mpa。热压釜快速升温至 70°C时,用 5.0Mpa 的乙烯将压弹中的(a)和(d)溶液压入热压釜中,升温至 110°C,压力维持在 5.0 $\pm$ 0.5Mpa,搅拌转速为 900-1000rpm。在此条件下反应 1.2 小时,待反应完成后冷却至室温,将气体放入捕气器计量,反应液称重,过滤出副产物聚乙烯固体,在室温下干燥,称重。用气相色谱分析气液相的组成。乙烯齐聚制 1-己烯的反应结果列于表 1。由表 1 看出,本发明催化剂的催化活性高,可达 350012g 产品/gcr.h,而 USP5910619 专利采用的

是混合的 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷改进剂,反应 1 小时的催化活性为 180866g/g.h,显然没有本发明的催化活性高。

#### 实例 2

按照例 1 的操作,除将 2,5—二甲基吡咯的用量改为 1.2 毫升浓度为 12.5 mmol/L 的 2,5—二甲基吡咯的正庚烷溶液外,其余各项反应条件和配比均与实施例 1 相同,乙烯制 1—己烯的反应结果列于表 2。

#### 比较实例 1

按照实例 1 的操作和配比,除改用 1, 2, 3, 4, 5, 6—六氯环己烷  $\alpha$ —体代替实例 1 中 1, 2, 3, 4, 5, 6—六氯环己烷  $\gamma$ —体之外,其余各项反应条件均与实例 1 相同,乙烯制 1—己烯的反应结果列于表 3。

#### 实例 3

将 0.5L 热压釜在 100℃真空下干燥 1 小时,冷却至室温后,用乙烯置换和充入乙烯至 0.02Mpa 待用。在手套箱中,将 2.0 毫升浓度为 12.5 mmol/L 的 2,5—二甲基吡咯的正庚烷溶液(b)与 0.6 毫升浓度为 0.5 mol/L 的三乙基铝的正庚烷的溶液(c)加入到含有 80 毫升正庚烷的注射器中,封闭出口待用。

另将 1.2 毫升浓度为 4.17 mmol/L 的异辛酸铬(a)的正庚烷溶液与作为改进剂的 1.5 毫升浓度为 0.05 mmol/L 的 1,2,3,4,5,6—六氯环己烷  $\gamma$ —体(d)的正庚烷溶液两者均吸入 5ml 的注射器中,封闭出口待用。

将含有 (b) 和 (c) 的注射器,从加料口注射入反应釜,用乙烯置换,搅拌并充入乙烯至 2.5—3.0 Mpa;将含有(a)和(d)的混合溶液注入到压弹中,用乙烯置换和充入乙烯至 5.0 Mpa。热压釜快速升温至 70℃时,用 5.0 Mpa 的乙烯将压弹中的(a)和(d)的溶液压入热压釜中,升温至 110℃,压力维持在 5.0±0.5 Mpa,搅拌转数为 800rpm,在此条件下反应 1 小时。待反应完成后冷却至室温,将气体放入捕气器计量,反应液称重,过滤出副产物聚乙烯固体,在室温下干燥,称重。用气相色谱分析气液相的组成。乙烯齐聚制 1—己烯的反应结果列于表 4。

#### 比较实例 2

按照实例 1 的操作,除不加入改进剂 (d) 之外,其余各项反应条件均与实例 3 相同,乙烯制 1—己烯的反应结果列于表 5。

#### 实例 4

按照实施例 1 的操作和配比,除改用 1, 4--二(三氯代甲基)—2, 3, 5, 6—四氯苯代替 1, 2, 3, 4, 5, 6—六氯环己烷  $\gamma$ —体作为改进剂之外,其余各项反应条件和配比均与实例 1 相同。乙烯制 1—己烯反应结果列于表 6。

表 1

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 正庚烷溶剂总量 (ml)                                       | 80+5.5                        |
| 异辛酸铬量 (mmol)                                       | 0.005                         |
| 2, 5—二甲基吡咯量 (mmol)                                 | 0.025                         |
| 三乙基铝量 (mmol)                                       | 0.600                         |
| 改进剂种类  | 1,2,3,4,5,6—六氯环己烷 $\gamma$ —体 |
| 改进剂量 (mmol)  | 0.075                         |
| 催化剂配比 (mol)  | a:b:c:d=1:5:120:15            |
| 反应温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )                        | 110 $\pm$ 5                   |
| 反应压力 (Mpa)   | 5.0 $\pm$ 0.5                 |
| 反应时间 (hr)  | 1.2                           |
| 催化活性 (g 产品/gCr.H)                                  | 350012                        |
| 产品分布(wt%)  |                               |
| $\text{C}_1^=$                                     | 0.24                          |
| $\text{C}_6^=$                                     | 90.01                         |
| $\text{C}_8^=$                                     | 0.43                          |
| $\text{C}_{10}^=$                                  | 9.00                          |
| $\text{C}_{12}^=$                                  | 0.22                          |
| PE   | 0.10                          |
| $\text{C}_6$ 中 n- $\alpha$ - $\text{C}_6$ 烯含量(wt%) | 97.5                          |

表 2

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 正庚烷溶剂总量 (ml)                                       | 80+5.5                        |
| 异辛酸铬量 (mmol)                                       | 0.005                         |
| 2, 5—二甲基吡咯量 (mmol)                                 | 0.015                         |
| 三乙基铝量 (mmol)                                       | 0.600                         |
| 改进剂种类  | 1,2,3,4,5,6—六氯环己烷 $\gamma$ —体 |
| 改进剂量 (mmol)  | 0.075                         |
| 催化剂配比 (mol)  | a:b:c:d=1:3:120:15            |
| 反应温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )                        | 110 $\pm$ 5                   |
| 反应压力 (Mpa)   | 5.0 $\pm$ 0.5                 |
| 反应时间 (hr)  | 1.2                           |
| 催化活性 (g 产品/gCr.H)                                  | 250588                        |
| 产品分布(wt%)  |                               |
| $\text{C}_1^=$                                     | 0.52                          |
| $\text{C}_6^=$                                     | 93.00                         |
| $\text{C}_8^=$                                     | 0.32                          |
| $\text{C}_{10}^=$                                  | 5.63                          |
| $\text{C}_{12}^=$                                  | 0.42                          |
| PE   | 0.11                          |
| $\text{C}_6$ 中 n- $\alpha$ - $\text{C}_6$ 烯含量(wt%) | 98.0                          |



表 3

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 正庚烷溶剂总量 (ml)                                       | 80+5.5                        |
| 异辛酸铬量 (mmol)                                       | 0.005                         |
| 2, 5—二甲基吡咯量 (mmol)                                 | 0.025                         |
| 三乙基铝量 (mmol)                                       | 0.600                         |
| 改进剂种类  | 1,2,3,4,5,6—六氯环己烷 $\alpha$ —体 |
| 改进剂量 (mmol)  | 0.075                         |
| 催化剂配比 (mol)  | a:b:c:d=1:5:120:15            |
| 反应温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )                        | 110 $\pm$ 5                   |
| 反应压力 (Mpa)   | 5.0 $\pm$ 0.5                 |
| 反应时间 (hr)  | 1.2                           |
| 催化活性 (g 产品/gCr.H)                                  | 170625                        |
| 产品分布(wt%)  |                               |
| $\text{C}_1^=$                                     | 1.30                          |
| $\text{C}_6^=$                                     | 86.00                         |
| $\text{C}_8^=$                                     | 0.30                          |
| $\text{C}_{10}^=$                                  | 12.00                         |
| $\text{C}_{12}^=$                                  | 0.20                          |
| PE   | 0.20                          |
| $\text{C}_6$ 中 n- $\alpha$ - $\text{C}_6$ 烯含量(wt%) | 95.88                         |

表 4

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 正庚烷溶剂总量 (ml)                                       | 80+5.5                        |
| 异辛酸铬量 (mmol)                                       | 0.005                         |
| 2, 5—二甲基吡咯量 (mmol)                                 | 0.025                         |
| 三乙基铝量 (mmol)                                       | 0.300                         |
| 改进剂种类  | 1,2,3,4,5,6—六氯环己烷 $\gamma$ —体 |
| 改进剂量 (mmol)  | 0.075                         |
| 催化剂配比 (mol)  | a:b:c:d=1:5:60:15             |
| 反应温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )                        | 110 $\pm$ 5                   |
| 反应压力 (Mpa)   | 5.0 $\pm$ 0.5                 |
| 反应时间 (hr)  | 1.0                           |
| 催化活性 (g 产品/gCr.H)                                  | 260885                        |
| 产品分布(wt%)  |                               |
| $\text{C}_1^=$                                     | 1.80                          |
| $\text{C}_6^=$                                     | 88.60                         |
| $\text{C}_8^=$                                     | 0.57                          |
| $\text{C}_{10}^=$                                  | 8.33                          |
| $\text{C}_{12}^=$                                  | 0.30                          |
| PE   | 0.4                           |
| $\text{C}_6$ 中 n- $\alpha$ - $\text{C}_6$ 烯含量(wt%) | 97.0                          |

表 5

|                                     |              |
|-------------------------------------|--------------|
| 正庚烷溶剂总量 (ml)                        | 80+5.5       |
| 异辛酸铬量 (mmol)                        | 0.005        |
| 2, 5—二甲基吡咯量 (mmol)                  | 0.025        |
| 三乙基铝量 (mmol)                        | 0.300        |
| 改进剂种类                               | 无            |
| 改进剂量 (mmol)                         | 无            |
| 催化剂配比 (mol)                         | a:b:c=1:5:60 |
| 反应温度 (°C)                           | 100±5        |
| 反应压力 (Mpa)                          | 5.0±0.5      |
| 反应时间 (hr)                           | 1.0          |
| 催化活性 (g 产品/gCr.H)                   | 46769        |
| 产品分布(wt%)                           |              |
| $C_1^=$                             | 48.60        |
| $C_6^=$                             | 38.80        |
| $C_8^=$                             | 2.90         |
| $C_{10}^=$                          | 5.20         |
| $C_{12}^=$                          | 0.60         |
| PE                                  | 3.90         |
| $C_6$ 中 n-α-C <sub>6</sub> 烯含量(wt%) | 92.00        |

表 6

|                                      |                          |
|--------------------------------------|--------------------------|
| 正庚烷溶剂总量 (ml)                         | 80+5.5                   |
| 异辛酸铬量 (mmol)                         | 0.005                    |
| 2, 5—二甲基吡咯量 (mmol)                   | 0.025                    |
| 三乙基铝量 (mmol)                         | 0.600                    |
| 改进剂种类                                | 1,4—(二)三氯代甲基—2,3,5,6—四氯苯 |
| 改进剂量 (mmol)                          | 0.075                    |
| 催化剂配比 (mol)                          | a:b:c:d=1:5:120:15       |
| 反应温度 (°C)                            | 100±5                    |
| 反应压力 (Mpa)                           | 5.0±0.5                  |
| 反应时间 (hr)                            | 1.0                      |
| 催化活性 (g 产品/gCr.H)                    | 356775                   |
| 产品分布(wt%)                            |                          |
| $C_1^=$                              | 0.93                     |
| $C_6^=$                              | 93.77                    |
| $C_8^=$                              | 0.21                     |
| $C_{10}^=$                           | 4.07                     |
| $C_{12}^=$                           | 0.82                     |
| PE                                   | 0.20                     |
| $C_6$ 中 n- $\alpha$ - $C_6$ 烯含量(wt%) | 98.0                     |