

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101816951 B

(45) 授权公告日 2013.01.09

(21) 申请号 200910078393.7

最后1段 - 第11页第1段, 第5页第1-6段.

(22) 申请日 2009.02.27

US 4041226 A, 1977.08.09, 实施例1-6.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 孟东

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 倪静 荣峻峰 景振华 宗明生

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

B01J 31/12(2006.01)

B01J 31/02(2006.01)

C07C 2/26(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1160700 A, 1997.10.01, 实施例1-11.

CN 1069033 A, 1993.02.17, 说明书第2页最
后1段 - 第4页第1段, 说明书第10页第2段、

权利要求书 1页 说明书 7页

(54) 发明名称

一种乙烯齐聚催化剂及制备方法

(57) 摘要

一种乙烯齐聚催化剂, 包括具有如下
摩尔比的组分: $Zr(OBu)Cl_3$: (0.5 ~ 5.0)
 $SiCl_{x-1}R_{4-x}(OBu)$: (0 ~ 5.0) $BuOH$: (0 ~ 20)
 $SiCl_xR_{4-x}$ 上式中, Bu 为丁基, R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基
或 $C_6 \sim C_8$ 的芳基, x 为 1 ~ 4 的整数。该催化剂用
于乙烯齐聚反应聚有较高的反应活性, 齐聚产物
中 $C_{12} \sim C_{20}$ 的长链烃较多, α -烯烃产率高。

1. 一种乙烯齐聚催化剂,包括具有如下摩尔比的组分:

$\text{Zr}(\text{OBu})\text{Cl}_3$: (2.0 ~ 5.0) $\text{SiCl}_{x-1}\text{R}_{4-x}(\text{OBu})$: (0.1 ~ 18) $\text{SiCl}_x\text{R}_{4-x}$ 或 $\text{Zr}(\text{OBu})\text{Cl}_3$: (0.5 ~ 4.0) $\text{SiCl}_{x-1}\text{R}_{4-x}(\text{OBu})$: (0.1 ~ 4.0) BuOH ,

上式中, Bu 为丁基, R 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基或 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 的芳基, x 为 1 ~ 4 的整数。

2. 按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所述催化剂具有的组分摩尔比为:

$\text{Zr}(\text{OBu})\text{Cl}_3$: (2.0 ~ 5.0) $\text{SiCl}_{x-x}\text{R}_{4-x}(\text{OBu})$: (5 ~ 18) $\text{SiCl}_x\text{R}_{4-x}$ 或 $\text{Zr}(\text{OBu})\text{Cl}_3$: (0.5 ~ 2.5) $\text{SiCl}_{x-1}\text{R}_{4-x}(\text{OBu})$: (0.5 ~ 2.5) BuOH 。

3. 一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法,包括将四氯化锆悬浮芳烃中搅拌均匀,加入丁醇充分反应,降温至 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 加入通式为 $\text{SiCl}_x\text{R}_{4-x}$ 的含硅化合物充分反应, $\text{SiCl}_x\text{R}_{4-x}$ 中, R 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基或 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 的芳基, x 为 1 ~ 4 的整数。

4. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述的丁醇为正丁醇。

5. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于加入的丁醇与四氯化锆的摩尔比为 3 ~ 9 : 1,四氯化锆与丁醇反应的温度为 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 。

6. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于加入的 $\text{SiCl}_x\text{R}_{4-x}$ 与四氯化锆的摩尔比为 0.5 ~ 18, $\text{SiCl}_x\text{R}_{4-x}$ 与丁醇的反应温度为 $-5 \sim 5^\circ\text{C}$ 。

7. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述的芳烃为甲苯。

8. 一种乙烯齐聚方法,包括使乙烯在权利要求 1 所述的齐聚催化剂和烷基铝助催化剂存在下进行齐聚反应。

9. 按照权利要求 8 所述的方法,其特征在于所述的烷基铝助催化剂选自一氯二乙基铝、三氯三乙基二铝、二氯一乙基铝或三乙基铝。

10. 按照权利要求 8 所述的方法,其特征在于所述烷基铝助催化剂中的铝与齐聚催化剂中锆的摩尔比为 5 ~ 20。

11. 按照权利要求 8 所述的方法,其特征在于在齐聚反应时加入第二种助剂,所述第二种助剂选自哌啶氧化物。

12. 按照权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述第二种助剂与齐聚催化剂中锆的摩尔比为 0.05 ~ 1.0。

一种乙烯齐聚催化剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明为一种乙烯齐聚催化剂及制备方法,具体地说,是一种卤代烷氧基锆催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 烯烃齐聚反应是烯烃聚合反应的一个重要组成部分,随着现代化生产对特定产品需求的扩大而引发齐聚反应的兴起。特别是乙烯齐聚反应被用来制备较高碳链的烯烃。

[0003] 传统而著名的乙烯齐聚工艺,如 Gulf、Ethyl、SHOP 等被广为效仿和学习。然而,这些传统工艺存在操作条件苛刻、单程催化剂活性低、产物碳数分布宽、产物与原料分离困难及废液难处理等问题,特别是操作压力过高,达 20MPa 左右,限制了其技术的经济性。所以,探索更为经济、易行的在较低压力下进行乙烯齐聚反应的技术研究从未停止。

[0004] 相比较而言,出光公司的以四氯化锆为主催化剂的催化体系,由于体系结构简单,容易操作等原因受到广泛地关注和大量地研究。USP4886933 使用两种烷基铝化合物作为助催化剂进行乙烯齐聚制备 α -烯烃, USP4783573 在此基础上外加第三组分进行乙烯齐聚,第三组分为一种或多种的 Lewis 碱,如噻吩、甲基二硫化物、硫脲、三苯基膦或三辛基膦,以达到提高催化剂本身的热稳定性以及改善产物分布的目的,但是仍有很多不足,如产物中低碳烯烃过多,最明显的是 C_4 过多或活性下降等。

[0005] CN1021220C 公开了一种乙烯齐聚制备直链低碳 α 烯烃的催化剂,它是由锆化合物、有机铝化合物、碱金属有机含氧化合物和 / 或膦化合物组成。主要采用四氯化锆或烷氧基锆为金属催化组分,有机铝化合物为烷基铝或卤代烷基铝,包括一氯二乙基铝、二氯一乙基铝和倍半氯化乙基铝等,碱金属有机含氧化合物为酚钠或醇钠。齐聚反应前先将所有需要加入的催化剂组分进行混合升温至 60 ~ 90℃ 进行陈化反应 0.5 ~ 3.0 小时,溶剂为氯苯,然后在 70 ~ 100℃ 通入 1.4MPa 的乙烯进行 1 ~ 2 小时的齐聚反应。给出的实施例中,反应的最高催化活性为 3086g/gZr·h,其产物中 C_{10} 以下的直链 α -烯烃含量为 69%,产物中 C_{10} 以下的直链 α -烯烃含量最高为 87%,此时催化剂活性为 879g/gZr·h。

[0006] US20020147375A₁ 公开了一种乙烯齐聚制备线性低聚物的方法,主催化剂为四丁氧基锆,助催化剂选自倍半氯化乙基铝或三乙基铝,最佳的 Al/Zr 比为 1 : 10 ~ 60,体系中含有少量游离的丁醇, $Zr(OR)_4$ 与游离丁醇的比为 1 : 0.33 ~ 1.3,齐聚反应温度为 80 ~ 140℃,压力为 18 ~ 38kg/cm²,溶剂为环己烷或甲苯。实例中最高的反应活性为 4066g/gZr·h,所用的 $Zr(OBu)_4 \cdot 0.33BuOH$ 加量为 0.125mmol,三乙基铝和倍半氯化乙基铝分别为 1.56mmol 和 4.7mmol, Al/Zr 摩尔比为 50,溶剂为 200ml 环己烷的反应系统,在 125℃、32kg/cm² 的条件下反应 3 小时,齐聚产物分布为 : C_4 :41.7wt%, $C_6 \sim C_{10}$:51.3wt%, $C_{12} \sim C_{18}$:6.9wt%, C_{20}^+ :0.1wt%。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种乙烯齐聚催化剂及制备方法,该催化剂制备方法简单,用于催化乙烯齐聚反应,具有较高的催化活性和合理的产物分布。

[0008] 本发明提供的乙烯齐聚催化剂,包括具有如下摩尔比的组分:

[0009] $Zr(OBu)Cl_3 : (0.5 \sim 5.0) SiCl_{x-1}R_{4-x}(OBu) : (0 \sim 5.0) BuOH : (0 \sim 20) SiCl_xR_{4-x}$

[0010] 上式中, Bu 为丁基, R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基或 $C_6 \sim C_8$ 的芳基, x 为 1 ~ 4 的整数。

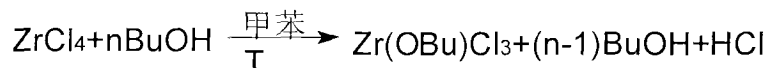
[0011] 本发明以硅改性的卤代烷氧基锆为乙烯齐聚催化剂,用于乙烯齐聚反应,具有较高的齐聚反应活性,齐聚产物中 C_4 和 C_{20}^+ 的含量少, α -烯烃产率高。

具体实施方式

[0012] 本发明将四氯化锆在芳烃介质中与过量丁醇反应生成丁氧基三氯化锆,多余的醇与通式为 $SiCl_xR_{4-x}$ 的含硅化合物反应,生成含一个丁氧基的氯化硅化合物,从而有效降低催化体系的粘度,增加催化剂的活性和改善齐聚产物的分布,使产物中 C_{20}^+ 相对较少, $C_6 \sim C_{20}$ 组分增加,便于后续分离提纯操作,直链 α -烯烃含量也有所提高。

[0013] 本发明催化剂制备的主要反应如下:

[0014]



[0015] 其中, n 为正整数。

[0016] $BuOH + SiCl_xR_{4-x} \rightarrow SiCl_{x-1}R_{4-x}OBu + HCl$

[0017] 其中, x 为 1、2、3 或 4。

[0018] 本发明催化剂中含有 $Zr(OBu)Cl_3$ 和 $SiCl_{x-1}R_{4-x}(OBu)$ 两种基本组分,此外,还可能含有未反应的丁醇和含硅化合物 $SiCl_xR_{4-x}$ 。

[0019] 在含硅化合物 $SiCl_xR_{4-x}$ 过量的情况下,本发明催化剂具有的组分摩尔比为:

[0020] $Zr(OBu)Cl_3 : (2.0 \sim 5.0) SiCl_{x-1}R_{4-x}(OBu) : (0.1 \sim 18) SiCl_xR_{4-x}$

[0021] 优选的组分摩尔比为:

[0022] $Zr(OBu)Cl_3 : (2.0 \sim 5.0) SiCl_{x-1}R_{4-x}(OBu) : (5 \sim 18) SiCl_xR_{4-x}$

[0023] 在丁醇过量的情况下,本发明所述催化剂具有的组分摩尔比为:

[0024] $Zr(OBu)Cl_3 : (0.5 \sim 4.0) SiCl_{x-1}R_{4-x}(OBu) : (0.1 \sim 4.0) BuOH$

[0025] 优选的组分摩尔比为:

[0026] $Zr(OBu)Cl_3 : (0.5 \sim 2.5) SiCl_{x-1}R_{4-x}(OBu) : (0.5 \sim 2.5) BuOH$

[0027] 本发明提供的催化剂的制备方法,包括将四氯化锆悬浮芳烃中搅拌均匀,加入丁醇充分反应,降温至 $-5 \sim 5^\circ C$ 加入通式为 $SiCl_xR_{4-x}$ 的含硅化合物充分反应, $SiCl_xR_{4-x}$ 中, R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基或 $C_6 \sim C_8$ 的芳基, x 为 1 ~ 4 的整数。

[0028] 上述方法所述的丁醇优选正丁醇。

[0029] 催化剂制备中加入的丁醇与四氯化锆的摩尔比为 3 ~ 9 : 1, 优选 3 ~ 6 : 1, 四氯化锆与丁醇反应的温度为 $60 \sim 120^\circ C$ 、优选 $70 \sim 100^\circ C$ 。

[0030] 四氯化锆与醇反应后,进行硅改性时加入的 $SiCl_xR_{4-x}$ 与四氯化锆的摩尔比为 0.1 ~ 18 : 1、优选 6 ~ 12 : 1, $SiCl_xR_{4-x}$ 与丁醇的反应温度为 $-5 \sim 5^\circ C$ 、优选 $0 \sim 5^\circ C$ 。

[0031] 上述反应所用的芳烃优选甲苯。反应完毕后,加入适量的芳烃,配制成所需锆浓度的改性氯代烷氧基锆齐聚催化剂溶液。

[0032] 用本发明提供的催化剂进行乙烯齐聚的方法包括：使乙烯在本发明所述的齐聚催化剂和烷基铝助催化剂存在下进行齐聚反应。

[0033] 所述的烷基铝助催化剂选自一氯二乙基铝、三氯三乙基二铝、二氯一乙基铝、三乙基铝或上述任意两种的混合物，优选三氯三乙基二铝和三乙基铝的混合物。所述烷基铝助催化剂中的铝与齐聚催化剂中锆的摩尔比为 5 ~ 20，优选 5 ~ 15，更优选 5 ~ 10。

[0034] 为改善齐聚产物的分布，在齐聚反应时加入第二种助剂，所述第二种助剂选自哌啶氧化物，优选 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物。第二种助剂与齐聚催化剂中的锆的摩尔比为 0.05 ~ 1.0。

[0035] 所述齐聚反应温度为 20 ~ 120℃、优选 50 ~ 100℃，压力为 1 ~ 6MPa、优选 2 ~ 4MPa，反应时间为 0.5 ~ 5.0 小时、优选 0.5 ~ 2.0 小时。

[0036] 下面通过实例进一步详细说明本发明，但本发明并不限于此。

[0037] 实例 1

[0038] 制备本发明所述的齐聚催化剂。

[0039] 将 10mmol 四氯化锆悬浮于 26g 的甲苯中，70℃ 搅拌 1 小时，加入 30mmol 正丁醇，85℃ 回流反应 4 小时，降温至 0℃，加入 80mmol 的四氯化硅反应 4.0 小时，加入 7.0g 的甲苯，得到锆浓度为 0.2 摩尔 / 升的齐聚催化剂溶液 A，通过对生成的 HCl 进行定量分析，测得其中各组分的摩尔比如下：

[0040] $\text{Zr}(\text{O}n\text{-Bu})\text{Cl}_3 : 2.0\text{SiCl}_3(\text{O}n\text{-Bu}) : 6.0\text{SiCl}_4$

[0041] 实例 2

[0042] 制备本发明所述的齐聚催化剂。

[0043] 将 2.33g (10mmol) 的四氯化锆悬浮于 34.6g 的甲苯中，70℃ 搅拌 1 小时，加入 40mmol 正丁醇，100℃ 回流反应 4 小时，降温至 0℃，加入 0.8mmol 的四氯化硅反应 3.0 小时，加入 5.45g 的甲苯，得到锆浓度为 0.2 摩尔 / 升的齐聚催化剂溶液 B，通过对生成的 HCl 进行定量分析，测得其中各组分的摩尔比如下：

[0044] $\text{Zr}(\text{O}n\text{-Bu})\text{Cl}_3 : 0.8\text{SiCl}_3(\text{O}n\text{-Bu}) : 2.2(\text{n-BuOH})$

[0045] 实例 3

[0046] 制备本发明所述的齐聚催化剂。

[0047] 将 10mmol 四氯化锆悬浮于 34.6g 的甲苯中，70℃ 搅拌 1 小时，加入 50mmol 正丁醇，90℃ 回流反应 4 小时，降温至 0℃，加入 30mmol 的四氯化硅反应 4.0 小时，加入 1.77g 的甲苯，得到锆浓度为 0.2 摩尔 / 升的齐聚催化剂溶液 C，通过对生成的 HCl 进行定量分析，测得其中各组分的摩尔比如下：

[0048] $\text{Zr}(\text{O}n\text{-Bu})\text{Cl}_3 : 3.0\text{SiCl}_3(\text{O}n\text{-Bu}) : 1.0(\text{n-BuOH})$

[0049] 实例 4

[0050] 制备本发明所述的齐聚催化剂。

[0051] 将 10mmol 四氯化锆悬浮于 26g 的甲苯中，70℃ 搅拌 1 小时，加入 30mmol 正丁醇，85℃ 回流反应 4 小时，降温至 0℃，加入 100mmol 的四氯化硅反应 3.5 小时，加入 5.0g 的甲苯，得到锆浓度为 0.2 摩尔 / 升的齐聚催化剂溶液 D，通过对生成的 HCl 进行定量分析，测得其中各组分的摩尔比如下：

[0052] $\text{Zr}(\text{O}n\text{-Bu})\text{Cl}_3 : 2.0\text{SiCl}_3(\text{O}n\text{-Bu}) : 8.0\text{SiCl}_4$

[0053] 实例 5

[0054] 制备本发明所述的齐聚催化剂。

[0055] 将 10mmol 四氯化锆悬浮于 17.3g 的甲苯中, 70℃ 搅拌 1 小时, 加入 30mmol 正丁醇, 85℃ 回流反应 4 小时, 降温至 0℃, 加入 167mmol 的四氯化硅反应 3.5 小时, 加入 7.05g 的甲苯, 得到锆浓度为 0.2 摩尔 / 升的齐聚催化剂溶液 E, 通过对生成的 HCl 进行定量分析, 测得其中各组分的摩尔比如下:

[0056] $\text{Zr}(\text{On-Bu})\text{Cl}_3 : 2.0\text{SiCl}_3(\text{On-Bu}) : 14.7\text{SiCl}_4$

[0057] 实例 6

[0058] 制备本发明所述的齐聚催化剂。

[0059] 将 10mmol 四氯化锆悬浮于 26g 的甲苯中, 70℃ 搅拌 1 小时, 加入 30mmol 正丁醇, 85℃ 回流反应 4 小时, 降温至 0℃, 加入 80mmol 的三甲基氯硅烷反应 4.0 小时, 加入 6.11g 的甲苯, 得到锆浓度为 0.2 摩尔 / 升的齐聚催化剂溶液 F, 通过对生成的 HCl 进行定量分析, 测得其中各组分的摩尔比如下:

[0060] $\text{Zr}(\text{On-Bu})\text{Cl}_3 : 2.0\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{On-Bu}) : 6.0\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$

[0061] 实例 7

[0062] 制备本发明所述的齐聚催化剂。

[0063] 将 10mmol 四氯化锆悬浮于 26g 的甲苯中, 70℃ 搅拌 1 小时, 加入 30mmol 正丁醇, 85℃ 回流反应 4 小时, 降温至 0℃, 加入 80mmol 的二苯基二氯硅烷反应 4.0 小时, 加入 0.55g 的甲苯, 得到锆浓度为 0.2 摩尔 / 升的齐聚催化剂溶液 G, 通过对生成的 HCl 进行定量分析, 测得其中各组分的摩尔比如下:

[0064] $\text{Zr}(\text{On-Bu})\text{Cl}_3 : 2.0\text{SiCl}(\text{Ph})_2(\text{On-Bu}) : 6.0\text{Si}(\text{Ph})_2\text{Cl}_2$

[0065] 实例 8

[0066] 以下实例进行乙烯齐聚反应。

[0067] 在无水无氧条件下, 向反应釜中依次加入 200ml 甲苯、1.75ml 浓度为 2.0 摩尔 / 升的三氯三乙基二铝、1.15ml 浓度为 1.0 摩尔 / 升的三乙基铝, 2.6ml 实例 2 制备的齐聚催化剂 B 溶液, 使按 Al/Zr 摩尔比为 9。向反应釜中充入乙烯至 3.0MPa, 80℃ 反应 1 小时。反应结束后, 降温至 25℃, 排除气体产品, 收集液体产物, 加入少许浓度为 0.5 摩尔 / 升的氢氧化钠乙醇溶液终止反应, 经过水洗、干燥, 得到齐聚产物。催化剂活性为 $4.69 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。齐聚产物分布见表 1, 齐聚产物用气相色谱测定。

[0068] 实例 9

[0069] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应, 不同的是使用的催化剂为实例 3 制备的齐聚催化剂 C, 齐聚催化剂活性为 $4.31 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚产物分布见表 1。

[0070] 实例 10

[0071] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应, 不同的是使用的催化剂为实例 4 制备的齐聚催化剂 D, 齐聚催化剂活性为 $6.40 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚产物分布见表 1。

[0072] 实例 11

[0073] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应, 不同的是使用的催化剂为实例 5 制备的齐聚催化剂 E, 齐聚催化剂活性为 $3.63 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 齐聚产物分布见表 1。

[0074] 实例 12

[0075] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应,不同的是使用的催化剂为实例 6 制备的齐聚催化剂 F,齐聚催化剂活性为 $1.05 \times 10^6 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0076] 实例 13

[0077] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应,不同的是使用的催化剂为实例 7 制备的齐聚催化剂 G,齐聚催化剂活性为 $1.34 \times 10^6 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0078] 实例 14

[0079] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应,不同的是使用的催化剂为实例 1 制备的齐聚催化剂 A,齐聚催化剂活性为 $6.49 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0080] 实例 15

[0081] 在无水无氧条件下,向反应釜中依次加入 200ml 甲苯、2.35ml 浓度为 2.0 摩尔/升的三氯三乙基二铝,2.6ml 实例 1 制备的齐聚催化剂 A 溶液,使 Al/Zr 摩尔比为 9。向反应釜中充入乙烯至 3.0MPa,80°C 反应 1 小时。反应结束后,降温至 25°C,排除气体产品,收集液体产物,加入少许浓度为 0.5 摩尔/升的氢氧化钠乙醇溶液终止反应,经过水洗、干燥,得到齐聚产物。催化剂活性为 $2.09 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0082] 实例 16

[0083] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应,不同的是使用的催化剂为实例 1 制备的齐聚催化剂 A,加入的三氯三乙基二铝为 3.5ml,三乙基铝为 2.3ml,使 Al/Zr 摩尔比为 18,齐聚催化剂活性为 $8.29 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0084] 实例 17

[0085] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应,不同的是使用的催化剂为实例 1 制备的齐聚催化剂 A,于 100°C 反应 1 小时,催化剂活性为 $3.98 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0086] 实例 18

[0087] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应,不同的是使用的催化剂为实例 1 制备的齐聚催化剂 A,反应压力为 4.0MPa,催化剂活性为 $6.79 \times 10^6 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0088] 实例 19

[0089] 在无水无氧条件下,在反应釜中依次加入 200ml 甲苯、5.4ml 浓度为 2.0 摩尔/升的三氯三乙基二铝,3.5ml 浓度为 1.0 摩尔/升的三乙基铝,2.6ml 实例 1 制备的齐聚催化剂 A 溶液,使 Al/Zr 摩尔比为 9,0.156g 的 TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物),使 N/Zr 摩尔比为 0.1。向反应釜中充入乙烯至 3MPa,80°C 反应 1 小时。反应结束后,降温至 25°C,排除气体产品,收集液体产物,并加入少许浓度为 0.5 摩尔/升的氢氧化钠乙醇溶液终止反应,经过水洗、干燥,得到齐聚产物。催化剂活性为 $3.98 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0090] 比较例 1

[0091] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应,不同的是使用的催化剂为 0.5mmolZrCl₄,齐聚反应结束后,测得的催化剂活性为 $3.72 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0092] 比较例 2

[0093] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应,不同的是使用的催化剂为 0.5mmolZrCl_4 ,并且反应温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$,齐聚反应结束后,测得的催化剂活性为 $2.81 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0094] 对比例 3

[0095] 按实例 8 的方法进行乙烯齐聚反应,不同的是使用的催化剂为实例 1 制备的齐聚催化剂 A,加入的三氯三乙基二铝为 5.4ml ,三乙基铝为 3.5ml ,使 Al/Zr 摩尔比为 30,齐聚催化剂活性为 $1.32 \times 10^6 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0096] 对比例 4

[0097] 在无水无氧条件下,在反应釜中依次加入 200ml 甲苯、 5.4ml 浓度为 2.0 摩尔 / 升的三氯三乙基二铝, 3.5ml 浓度为 1.0 摩尔 / 升的三乙基铝, 2.6ml 实例 1 制备的齐聚催化剂 A 溶液,使 Al/Zr 摩尔比为 30, 0.156g 的 TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物),使 N/Zr 摩尔比为 0.2 。向反应釜中充入乙烯至 3MPa , $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1 小时。反应结束后,降温至 $25\text{ }^\circ\text{C}$,排除气体产品,收集液体产物,并加入少许浓度为 0.5 摩尔 / 升的氢氧化钠乙醇溶液终止反应,经过水洗、干燥,得到齐聚产物。催化剂活性为 $3.43 \times 10^5 \text{gOligomer} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,齐聚产物分布见表 1。

[0098] 表 1

[0099]

实例号	催化剂编号	助催化剂	催化剂活性, g/molZr · h	齐聚产物分布, 质量%						
				C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂ ~C ₂₀	C ₂₀ ⁺	α-烯烃产率
8	B	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	4.69 × 10 ⁵	3.77	10.78	13.55	11.65	37.22	23.03	74.55
9	C	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	4.31 × 10 ⁵	3.02	10.91	13.83	11.84	39.34	21.06	80.14
10	D	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	6.40 × 10 ⁵	3.09	13.89	15.53	13.01	40.00	14.47	91.43
11	E	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	3.63 × 10 ⁵	4.24	12.94	15.82	12.76	40.66	13.51	81.43
12	F	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	1.05 × 10 ⁶	2.01	9.21	11.98	11.04	42.00	23.75	80.36
13	G	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	1.34 × 10 ⁶	2.19	8.37	11.86	10.31	43.94	23.27	81.51
14	A	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	6.49 × 10 ⁵	4.70	13.72	15.22	12.53	38.64	15.19	91.39
15	A	Et ₃ Al ₂ Cl ₃	2.09 × 10 ⁵	6.56	14.78	18.01	12.92	41.31	6.41	85.05
16	A	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	8.29 × 10 ⁵	8.22	13.58	17.74	12.46	39.55	8.43	83.27
17	A	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	3.98 × 10 ⁵	4.24	9.05	15.73	11.77	43.28	15.93	82.50
18	A	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	6.79 × 10 ⁵	4.17	9.04	13.58	11.87	42.98	18.34	92.46
19	A	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	3.98 × 10 ⁵	4.98	10.23	17.97	12.46	44.50	9.87	89.63
对比 例 1	ZrCl ₄	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	3.72 × 10 ⁵	13.37	20.36	19.54	14.38	28.84	3.45	88.40
对比 例 2	ZrCl ₄	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	2.81 × 10 ⁵	11.01	19.45	17.49	15.77	29.28	6.98	69.80
对比 例 3	A	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	1.32 × 10 ⁶	11.45	21.23	22.29	16.23	25.35	3.45	81.84
对比 例 4	A	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ + AlEt ₃	3.43 × 10 ⁵	12.62	28.18	24.37	13.73	20.01	1.09	76.90