

乙烯四聚高选择性制备 1-辛烯

姜涛 陈洪侠 宁英男 陈伟

(大庆石油学院化学化工学院, 大庆 163318; 中石化北京化工研究院, 北京 100013. E-mail: jiangtao@dqpi.net)

摘要 合成了两种新型桥联的PNP配体, 利用核磁共振氢谱、元素分析及质谱表征了配体的结构, 并把该配体与Cr()和助催化剂甲基铝氧烷(MAO)组成催化体系用于乙烯四聚制备 1-辛烯. 实验结果表明: 该催化体系用于乙烯四聚, 催化活性可达 0.89×10^6 g/(mol·h), 产物中C₈组分的选择性达到 72.52%, 其中 1-辛烯的纯度达到 97.87%.

关键词 乙烯四聚 1-辛烯 Cr() MAO

1-辛烯是重要的化工产品和中间体, 主要用于聚乙烯的共聚单体、增塑剂、脂肪酸、洗涤剂用醇类和润滑油添加剂的中间体^[1]. 以 1-辛烯为共聚单体制得聚乙烯的机械性能和光学性能比用 1-丁烯和 1-己烯为共聚单体的更佳, 其抗撕强度和抗冲击强度都优于以 1-丁烯和 1-己烯为共聚单体得到的聚乙烯^[2]. 目前国内外都没有专门生产 1-辛烯的工业装置, 国外 1-辛烯是乙烯齐聚或萃取分离工艺的副产品. 除专门用于乙烯三聚的铬催化剂外, 其余的催化剂催化乙烯齐聚产物 α -烯烃符合Schulz-Flory分布, 1-辛烯只是其产物中的一部分, 一般为 10%~20%左右^[2-4].

最近, Annette等^[5-7]发现了以PNP为配体的Cr()催化剂在助催化剂烷基铝氧烷的活化下, 可以高选择性催化乙烯四聚制 1-辛烯, 打破了前人^[8-10]对乙烯不能通过成环机理高选择性制备 1-辛烯的论断. 本文通过烷基桥联, 合成了两种新型双核的PNP配体 1, 2, 其结构如图 1 所示. 以甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂, 考查了反应条件对Cr()/PNP(1, 2)/MAO体系用于乙烯四聚制 1-辛烯性能的影响.

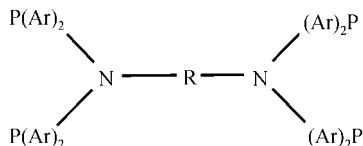


图 1 桥联的双膦胺配体
1, R=C₂H₄; 2, R=C₆H₁₂

1 实验

1.1 试剂与仪器

二苯基氯化膦、CrCl₃(THF)₃, Aldrich公司, 未经处理直接使用. 聚合级乙烯和高纯氮气, 大庆石化公司提供, 未经处理直接使用. 甲基铝氧烷(MAO),

Albemarle公司产品, 1.4 mol/L的甲苯溶液. 甲苯、二氯甲烷、三乙胺、乙二胺、1, 6-己二胺, 化学纯, 经分子筛脱水处理后使用. 10% 盐酸乙醇溶液, 自配. 500 mL高压釜, KCF-0.5, 烟台科立自控设备研究所.

1.2 实验方法

(1) 催化剂的制备. 配体 1, 2 参照文献的类似方法合成^[5].

配体 1 的¹H NMR(CDCl₃) δ 7.29~ 7.17(t, Ar-H), 3.18(d, CH₂). 元素分析结果, 理论值(%): C, 75.37; H, 5.57; N, 3.52; 测定值(%): C, 74.92; H, 5.38; N, 3.58. EI-MS (70eV): m/z = 796.

配体 2 的¹H NMR(CDCl₃) δ 7.36~7.26(t, Ar-H), 3.14~3.02(t, CH₂), 0.89 (m, CH₂), 0.56 (m, CH₂). 元素分析结果, 理论值(%): C, 76.04; H, 6.15; N, 3.28; 测定值(%): C, 75.89; H, 6.28; N, 3.19. EI-MS (70eV): m/z = 853.

催化体系的制备是把配体、CrCl₃(THF)₃和MAO按一定配比加入到反应釜内原位合成.

(2) 乙烯四聚. 500 mL的高压釜加热到 120 抽真空 2 h, 经氮气置换数次后充入乙烯, 循环水冷却降温到预定温度, 依次加入定量的甲苯、MAO, 搅拌 2 min后迅速加入配体和CrCl₃(THF)₃, 在一定的温度和压力下进行四聚反应, 反应结束后用冰浴降温、卸压, 用质量分数为 10%的酸化乙醇终止反应. 催化剂的活性通过产物的增重求得.

(3) 四聚产物分析. 四聚产物经水洗数次除去乙醇、MAO、盐酸, 用无水Na₂CO₃干燥后, 经GC/MS对产物 α -烯烃进行定量和定性分析, 其定性结果如图 2 所示. 气相色谱/质谱联用仪为惠普公司HP-5890/HP-5971 型产品, HP-1 型色谱柱, 柱长 25 m, 内径 0.22 mm. 载气为氦气, FID检测器. 色谱的升温程

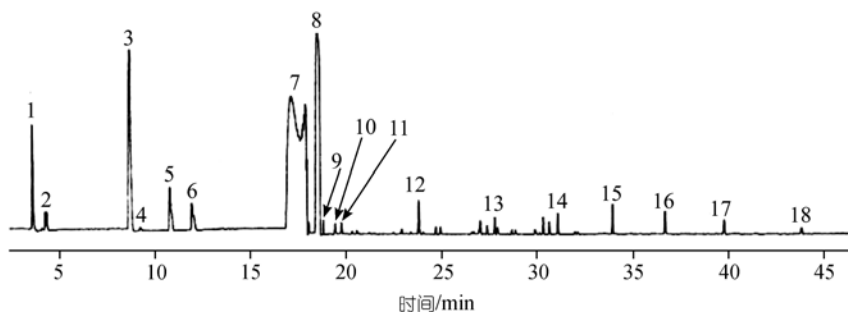


图2 乙烯四聚产物的气相色谱图

1, 乙烯; 2, 1-丁烯; 3, 1-己烯; 4, n-己烷; 5, 甲基环戊烷; 6, 亚甲基环戊烷; 7, 甲苯; 8, 1-辛烯; 9, 1-辛烷; 10, 辛二烯; 11, 2-辛烯; 12, 1-癸烯; 13, 1-十二烯; 14, 1-十四烯; 15, 1-十六烯; 16, 1-十八烯; 17, 1-二十烯; 18, 1-二十二烯

序如下: 起始温度为 35 , 停留 10 min, 然后以 10 /min 升温至 220 , 停留 10 min.

2 结果与讨论

2.1 配体结构对催化体系性能的影响

配体的结构对催化体系性能的影响见表 1. 由表 1 实验结果可以看出: 催化剂 1, 2 在适宜的条件下催化乙烯四聚都可以高选择性制备 1-辛烯. 在相同的反应条件下, 配体 2 组成的催化体系具有较高的乙烯四聚活性, 这可能是因为配体 2 的己基桥比配体 1 的乙基桥具有更长的结构, 使配体的两个核更分离, 更容易使乙烯分子的插入, 导致其具有较高的活性. 配体 2 组成的催化体系具有更高的 1-C₆=, 1-C₈=选择性, 这

表 1 配体结构对催化体系性能的影响

配体	催化活性 ^{a)}	C ₆ ^{b)} (%)	1-C ₆ = ^{c)} (%)	C ₈ ^{d)} (%)	1-C ₈ = ^{e)} (%)
1	0.53	22.10	83.27	65.62	96.68
2	1.65	27.47	87.06	63.12	99.33

a) 10⁶ g/(mol·h). b) 产物中C₆组分的含量. c) C₆组分中α-烯烃的含量. d) 产物中C₈组分的含量. e) C₈组分中α-烯烃的含量. 溶剂, 甲苯. 反应时间, 30 min. Al/Cr摩尔比, 540. 反应温度, 60 . 反应压力, 3.0 MPa. 1-C₆=: 1-己烯. 1-C₈=: 1-辛烯

表明催化体系配体的结构对其性能有着重要的影响.

2.2 反应温度对催化体系性能的影响

反应温度对乙烯四聚催化剂性能的影响如表 2 所示. 由表 2 可以看出: 随着反应温度的升高, 催化剂的活性升高, 产物中C₈组分的选择性下降, 1-C₆=的纯度下降, C₆组分的选择性升高, 1-C₆=的纯度升高. 这表明随着反应温度的升高, 链转移反应相对于链增长反应加快幅度更大, 导致产物向低碳数方向移动.

2.3 反应压力对催化体系性能的影响

反应压力对催化剂性能的影响如表 3 所示. 由表 3 可以看出: 随着反应压力的增加, 催化剂的活性升高, 产物中C₆, C₈的选择性变化不大, 但 1-C₈=的纯度升高. 这可能是因为随着反应压力的升高, 溶液中乙烯单体的浓度增大^[11], 导致链增长反应速率增加, 使催化剂的活性增加, 产物中 1-C₈=的纯度升高.

2.4 Al/Cr 对催化体系性能的影响

Al/Cr 摩尔比对乙烯四聚催化剂性能的影响见表 4. 由表 4 可以看出: 随着 Al/Cr 摩尔比的增加, 催化

表 2 反应温度对催化体系性能的影响

配体	温度/	Al/Cr	催化活性 ^{a)}	C ₆ ^{b)} (%)	1-C ₆ = ^{c)} (%)	C ₈ ^{d)} (%)	1-C ₈ = ^{e)} (%)
1	60	180	0.89	17.17	79.71	72.52	97.87
1	70	180	1.12	29.93	90.31	57.20	93.59
2	60	540	1.65	27.47	87.06	63.12	99.33
2	80	540	2.11	39.12	93.98	24.28	90.11

a)~e) 同表 1

表 3 反应压力对催化体系性能的影响

配体	压力/MPa	催化活性 ^{a)}	C ₆ ^{b)} (%)	1-C ₆ = ^{c)} (%)	C ₈ ^{d)} (%)	1-C ₈ = ^{e)} (%)
1	3.0	1.12	29.93	90.31	57.20	93.59
1	4.0	1.44	29.94	88.55	61.69	99.54

a)~e) 同表 1

表 4 Al/Cr 摩尔比对催化体系性能的影响

配体	Al/Cr	催化活性 ^{a)}	C ₆ ^{b)} (%)	1-C ₆ ^{=c)} (%)	C ₈ ^{d)} (%)	1-C ₈ ^{=e)} (%)
1	180	0.89	17.17	79.71	72.52	97.87
1	540	0.53	22.10	83.27	65.62	96.68

a)~e) 同表 1

剂的活性下降, 产物中C₈的选择性下降, 1-C₈⁼的纯度下降. 这可能是因为随着反应体系中的Al/Cr摩尔比的增加, 对活性中心造成过度还原导致催化剂活性下降, 而活性中心向Al的转移增加使产物中C₈的选择性下降, C₆的选择性升高^[12].

3 结论

新型双核的PNP配体/CrCl₃(THF)₃/MAO组成的催化体系用于乙烯四聚制 1-辛烯具有高活性和高选择性. 配体的结构、反应温度、反应压力、Al/Cr摩尔比等因素对催化体系的性能有着重要的影响. 在本实验条件下主要得到以下结论:

- (1) 随着烷基桥长度的增加, 催化剂的活性增加, 目的产物的选择性和纯度变化不大.
- (2) 随着反应温度的增加, 催化剂活性增加, 目的产物 1-辛烯的选择性及纯度下降.
- (3) 随着反应压力的增加, 催化剂的活性增加, 目的产物 1-辛烯的选择性及纯度增加.
- (4) 随着 Al/Cr 摩尔比的增加, 催化剂的活性下降, 目的产物 1-辛烯的选择性及纯度下降.
- (5) 产物中含有少量的聚乙烯, 通过控制反应体系的杂质含量可使产物中聚乙烯的含量控制在 1% 以下.

参 考 文 献

- 1 程曾越. 通用树脂实用技术手册. 北京: 中国石化出版社, 1999. 106~131
- 2 Speiser F, Braunstein P. New nickel ethylene oligomerization catalysts bearing bidentate P, N-phosphinopyridine ligands with different substituents to phosphorus. *Organometallics*, 2004, 23(11): 2625~2632[DOI]
- 3 Wang M, Zhu H J, Jin K, et al. Ethylene oligomerization by salen-type zirconium complexes to low-carbon linear α -olefins. *Journal of Catalysis*, 2003, 220: 392~398[DOI]
- 4 Small B L, Brookhart M. Iron-based catalysts with exceptionally high activities and selectivities for oligomerization of ethylene to linear α -Olefins. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(28): 7143~7144[DOI]
- 5 Annette B, Kevin B, John T, et al. Ethylene tetramerization: a new route to produce 1-Octene in exceptionally high selectivities. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(45): 14712~14713[DOI]
- 6 Kevin B, Annette B, John T. Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands. *Chem Commun*, 2005, (5): 620~621
- 7 Matthew J O, Kevin B, Annette B. Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polar-substituted diphosphinoamine ligands. *Chem Commun*, 2005, (5): 622~624
- 8 Briggs J R. The selective trimerization of ethylene to 1-hexene. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1989, (11): 674~677
- 9 Yu Z X, Houk K N. Why trimerization? Computational elucidation of the origin of selective trimerization of ethene catalyzed by [TaCl₃(CH₃)₂] and an agostic-assisted hydride transfer mechanism. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(7): 808~810[DOI]
- 10 Blok A N, Budzelaar P H, Gal A W. Mechanism of ethylene trimerization at an ansa-(Arene)(cyclopentadienyl) titanium fragment. *Organometallics*, 2003, 22(13): 2564~2567[DOI]
- 11 王航, 胡友良, 阎卫东, 等. 新型后过渡金属铁系催化剂用于乙烯齐聚的研究. *科学通报*, 2002, 47(10): 755~757
- 12 Britovsek G J P, Bruce M, Gibson V C, et al. Iron and cobalt ethylene polymerization catalysts bearing 2,6-bis(Imino)pyridyl ligands: synthesis, structures, and polymerization studies. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(38): 8728~8740[DOI]

(2005-08-03 收稿, 2005-09-14 接受)