



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101379010 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200780004841.8

(22) 申请日 2007.02.06

(30) 优先权数据

06002513.7 2006.02.08 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.08.07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EA2007/000001 2007.02.06

(87) PCT申请的公布数据

W02007/090412 EN 2007.08.16

(73) 专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72) 发明人 V·O·阿里耶夫

A·阿布-拉克巴哈

F·阿尔-科代里 A·H·阿齐佐夫

A·A·克罕米托夫 B·V·古里耶夫

R·V·阿里耶瓦 C·K·拉苏洛夫

M·J·伊布拉西莫娃

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51) Int. Cl.

C07C 2/32 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0606125 A2, 1994.07.13, 说明书第2页

第34行至第4页第4行.

EP 0241596 A1, 1987.10.21, 说明书第15-17页实施例1及第18,22页表格.

Stefan Fokken, et al. Nine-Membered Titanacyclic Complexes Based on an Ethylene-Bridged Bis(phenolato) Ligand: Synthesis, Structure, and Olefin Polymerization Activity. 《Organometallics》. 1997, 第16卷(第20期), 4240-4242.

Hongjun Zhu, et al. Preparation and structures of 6- and 7-coordinate salen-type zirconium complexes and their catalytic properties for oligomerization of ethylene. 《Journal of Organometallic Chemistry》. 2005, 第690卷 3929-3936.

Hongjun Zhu, et al. Preparation and structures of 6- and 7-coordinate salen-type zirconium complexes and their catalytic properties for oligomerization of ethylene. 《Journal of Organometallic Chemistry》. 2005, 第690卷 3929-3936.

Robert D. J. Froese, et al. Theoretical Studies of Ethylene Polymerization Reactions Catalyzed by Zirconium and Titanium Chelating Alkoxide Complexes. 《J. Am. Chem. Soc.》. 1997, 第119卷(第31期), 7190-7196.

审查员 杨志培

权利要求书1页 说明书14页

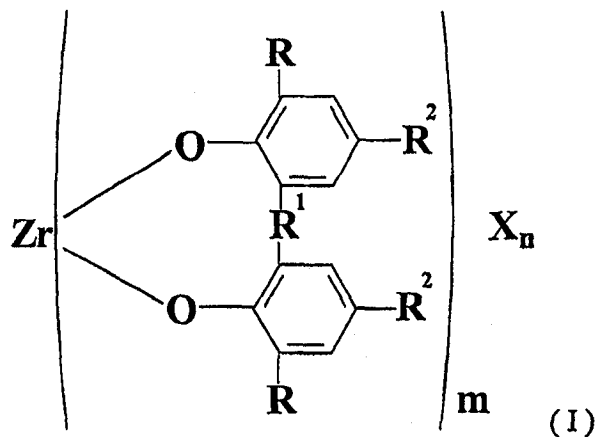
(54) 发明名称

催化剂组合物和乙烯的低聚方法

(57) 摘要

本发明涉及低聚乙烯的催化剂组合物, 该组合物包括至少一种过渡金属的双酚盐化合物和至少一种共催化剂。过渡金属的双酚盐是双酚锆。本发明还涉及在本发明的催化剂组合物存在下低聚乙烯的方法。该方法导致高产率的 C₄-C₁₈ 直链 α 烯烃和 C₆-C₁₀ 直链 α 烯烃。

1. 低聚乙烯的方法,其中低聚温度范围为 50°C - 100°C ,和其中在反应器内使乙烯与催化剂组合物接触,所述催化剂组合物包括至少一种过渡金属双酚盐化合物和至少一种共催化剂,其特征在于该过渡金属双酚盐是下式 (I) 表示的双酚锆 (IV) :



其中 :

R 和 R^2 彼此独立地相同或不同,为 H、 $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{20})$ 芳基、 $(\text{C}_3\text{-C}_{10})$ 环烷基或卤素 ;

R^1 为 $-\text{CH}_2-$;

X 选自卤素、 β -二酮化物、 $-\text{OR}$ 和 $-\text{OOCR}$,其中 R 是 $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{20})$ 芳基、或 $(\text{C}_3\text{-C}_{10})$ 环烷基,

$m = 1$ 或 2 ,

$n = 0$ 或 2 ,

其中共催化剂是有机铝化合物。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于 R^2 选自 H、 CH_3 和 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。

3. 权利要求 1 的方法,其特征在于 X 选自氯、 β -二酮化物、 $-\text{OR}$ 和 $-\text{OOCR}$,其中 R = $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{20})$ 芳基或 $(\text{C}_3\text{-C}_{10})$ 环烷基。

4. 权利要求 1 的方法,其特征在于共催化剂是用下式 $\text{R}^3_p\text{AlY}_{3-p}$ 表示的有机铝化合物,其中 $\text{R}^3 = (\text{C}_1\text{-C}_{20})$ 烷基, Y = 卤素,和 $1 \leq p \leq 2$ 。

5. 权利要求 1 的方法,其特征在于组合物包括至少一种供电子体化合物。

催化剂组合物和乙烯的低聚方法

[0001] 本发明涉及在含至少一种过渡金属双酚盐和至少一种共催化剂的催化剂组合物存在下,低聚乙烯的方法。

[0002] 本发明还涉及在本发明的催化剂组合物存在下低聚乙烯的方法。

[0003] 直链 α 烯烃 (LAO) 是化学式为 C_xH_{2x} 的烯烃,其区别于具有类似分子式的其他单烯烃在于,烯烃的线性度和双键的位置在伯或 α 位。直链 α 烯烃是一系列范围的工业上重要的 α -烯烃,其中包括 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯,以及 C_{20} - C_{24} 、 C_{24} - C_{30} 和 C_{20} - C_{30} 范围的高级共混物。

[0004] 直链 α 烯烃具有宽泛范围的应用。具有较低碳数的烯烃,例如 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯广泛用作生产聚乙烯的共聚单体。 C_4 - C_8 直链 α 烯烃的另一重要的用途是生产直链醛。1-癸烯的主要应用是制备聚 α 烯烃合成润滑剂基础原料,和在具有高级直链 α 烯烃的共混物中,制备表面活性剂。 C_{10} - C_{14} 直链 α 烯烃用于制备含水洗涤剂配方的表面活性剂。这些碳数可与苯反应,制备直链烷基苯,将直链烷基苯进一步磺化成直链烷基苯磺酸盐。尽管一些 C_{14} α 烯烃在含水洗涤剂应用中销售 (sold),但 C_{14} 具有其他应用,例如转化成氯代烷属烃和作为负载下 (on-land) 的钻孔流体基础原料, C_{16} - C_{18} 直链烯烃的主要用途是在油溶性表面活性剂中用作疏水部分和本身用作润滑流体。 C_{16} - C_{18} α 或内烯烃用作合成高价值的钻孔流体基础成分,主要是离岸的合成钻孔流体和用于纸张施胶剂。 C_{20} - C_{30} 直链 α 烯烃用于许多反应性和非反应性应用中,其中包括作为制备提高蜡的性能所使用的重质直链烷基苯和低分子量聚合物的原料。

[0005] 通常在齐格勒-纳塔型催化剂存在下,通过催化低聚乙烯,制备直链 α 烯烃。乙烯低聚的重要的要求是所需的选择率和所需的产物分布。所采用的催化剂和工艺条件是获得这些所需特性的基本特征。

[0006] 在低聚乙烯的方法中采用的各类催化剂是已知的。

[0007] 已知的催化剂体系的实例包括含氯化乙基铝结合四氯化钛和任选地第三组分,例如供电子体的进一步的混合物的二元催化剂体系以提高选择率。另一已知的催化剂体系包括含氯化乙基铝结合含锆化合物的二元催化剂。然而,这些催化剂组合物在活性和选择率方面并不完全令人满意。

[0008] 在例如 US4486615、4442309、4434313、4434312、4410750、4409409、4396788、4377720 和 4361714 中公开了使用含锆的催化剂。在 100 °C -150 °C 的温度下和在 0.4MPa-0.8MPa 的升高的压力下在烃溶剂内,使用这些催化剂低聚乙烯。所述催化剂的主要缺点是四氯化锆在烃溶剂内的溶解度差,操作催化剂的条件苛刻和其相对选择率低。在乙烯低聚过程中,在这些催化剂影响下,形成显著量非所需的蜡和聚合物。

[0009] US4783573 公开了使用含卤化锆、有机铝化合物和路易斯碱的三元催化剂体系,并添加催化剂失活剂到所得反应混合物中。这一方法的缺点是 C_6 - C_{10} 部分的选择率相对低 (30-56%) 结合 $C_{20}+$ 部分的产率高。

[0010] US5345023 公开了使用通过混合锆化合物与选自缩醛和缩酮中的有机化合物和铝烃基的含氯或溴的化合物获得的催化剂,低聚乙烯成轻质 α 烯烃,主要 1-丁烯、1-己烯、

1-辛烯和 1-癸烯的方法。该体系对 C_6 - C_{10} 部分显示出低的选择率 (33-57wt%)。

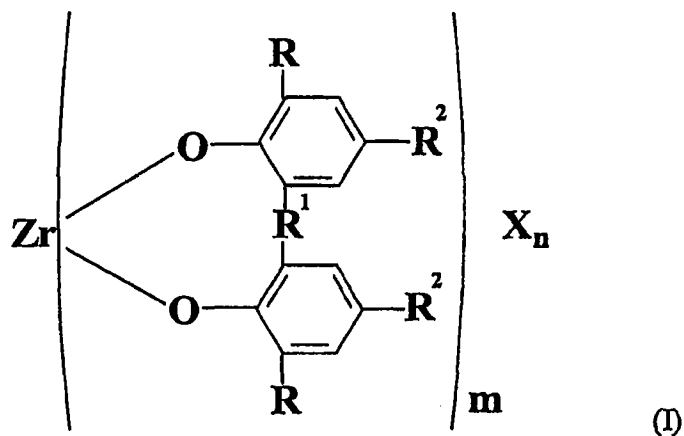
[0011] W01980/00224 公开了含羧酸锆和有机铝化合物的催化剂。该催化剂体系的主要缺点是 C_6 - C_{10} 部分的选择率低且形成非所需的副产物,例如 C_{20} + 蜡的低聚物和聚乙烯。形成重质低聚物 (它是蜡状固体且仅仅部分可溶于直链 α 烯烃的产物混合物内) 将引起反应器堵塞并因此为了清洁常常使反应器停工。

[0012] 使用基于钛和锆化合物的金属-络合物催化剂,可将乙烯有效地低聚成直链 α 烯烃。然而,已知的催化剂或者是非工艺的 (non-technological) 或者对生产最有价值和所需的窄 α 烯烃部分,例如 C_4 - C_{10} 部分和 C_6 - C_{10} 部分的选择率不高。

[0013] 本发明的目的是提供对生产直链低分子量的 α 烯烃,优选具有改进的 C_6 - C_{10} 部分产率的 α 烯烃具有改进的活性和改进的选择率的催化剂组合物。

[0014] 本发明方法的特征在于低聚温度范围为约 30°C - 约 120°C 和在反应器内接触乙烯与含至少一种过渡金属双酚盐和至少一种共催化剂的催化剂组合物,其中该过渡金属双酚盐是下式 (I) 表示的双酚锆 (IV) :

[0015]



[0016] 其中 :

[0017] R 和 R^2 可以彼此独立地相同或不同,为 H、烷基、芳基、环烷基或卤素 ;

[0018] $R^1 = -\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHR}-$ 、 $(-\text{CH}_2-)_2$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$;

[0019] X 选自卤素、 β -二酮化物、 $-\text{OR}$ 和 $-\text{OOCR}$,其中 R 可以是 H、烷基、芳基、环烷基或卤素,

[0020] $m = 1$ 或 2 和

[0021] $n = 0$ 或 2 。

[0022] 优选地,低聚温度为 50°C - 100°C 。

[0023] 本发明的方法导致乙烯低聚成具有高产率的 C_4 - C_{18} 部分的直链 α 烯烃的选择率。

[0024] 根据本发明的优选实施方案, $R = \text{H}$ 、 (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_6-C_{20}) 芳基、 (C_3-C_{10}) 环烷基或卤素。

[0025] 根据本发明进一步优选的实施方案, R 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -、甲基环己基或苯基。

[0026] 在式 (I) 的双酚锆 (IV) 中基本的桥连基团 R^1 是 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHR}-$ 、 $(-\text{CH}_2-)_2$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 。

[0027] 根据本发明进一步优选的实施方案, R^1 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHR}-$ 和 $(-\text{CH}_2-)_2$ 。

[0028] 根据本发明更优选的实施方案, R^1 是 $-\text{CH}_2-$ 。

[0029] 根据本发明的优选实施方案, $R^2 = H$ 、 (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_6-C_{20}) 芳基、 (C_3-C_{10}) 环烷基或卤素。

[0030] 根据本发明进一步优选的实施方案, $R^2 = H$ 、 (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_3-C_{10}) 环烷基或卤素。

[0031] 根据更优选的实施方案, $R^2 = H$ 、 CH_3 或 $C(CH_3)_3$ 。

[0032] 在 R 、 R^2 和 X 中, 优选的卤素是氯。

[0033] 也可在双酚盐体系的芳环上, 即在芳环的其他碳原子处提供除了 R 和 R^2 以外的另外的取代基。

[0034] 根据本发明优选的实施方案, X 选自氯、 β -二酮化物、 $-OR$ 和 $-OOCR$, 其中 $R = H$ 、 (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_6-C_{20}) 芳基、 (C_3-C_{10}) 环烷基或卤素。

[0035] 根据本发明优选的实施方案, 双酚锆是 2,2'-二取代的甲酚锆(IV)和/或亚甲基双酚锆(IV)。

[0036] 优选的共催化剂是有机铝化合物。

[0037] 优选地, 有机铝化合物用下式 $R^3_pAlY_{3-p}$ 表示, 其中:

[0038] $R^3 = (C_1-C_{20})$ 烷基

[0039] $Y =$ 卤素和

[0040] $1 \leq p \leq 2$

[0041] 更优选 $Y =$ 氯

[0042] 更优选 $1.5 \leq p \leq 2$ 。

[0043] 根据本发明另一优选的实施方案, 有机铝化合物是氯化二乙基铝和/或倍半氯化乙基铝。

[0044] 优选地, 共催化剂与过渡金属的摩尔比范围为约 10 : 1 到约 100 : 1。更优选摩尔比范围为约 15 : 1-约 70 : 1, 和甚至更优选摩尔比范围为约 20 : 1-约 50 : 1。

[0045] 催化剂组合物可包括至少一种供电子体化合物。

[0046] 合适的供电子体化合物的实例包括乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、茴香醚、噻吩、四氢呋喃、环戊基胺和 2-吡咯烷酮。一般地, 供电子体化合物: 锆化合物的摩尔比范围为 1 : 0.1-1 : 3。

[0047] 根据本发明的优选实施方案, 第一步, 将共催化剂加入到反应器中, 获得催化剂组合物所需的高活性和选择率。

[0048] 优选地, 乙烯压力范围为约 1MPa-约 5MPa。更优选乙烯压力范围为约 2MPa-约 4MPa。

[0049] 本发明催化剂组合物的非常重要的优点是使用这一催化剂导致乙烯低聚为具有高产率的 C_6-C_{10} 部分的选择率。

[0050] 本发明进一步的优点是 minimized 或甚至根本消除形成高分子量的聚合物。

[0051] 本发明的另一优点是, 催化剂组合物和乙烯低聚方法进行时的条件导致低聚产物分布的 Poisson 型分布, 而对于已知的含锆催化体系来说, Schultz-Flory 型分布是其特征。Poisson 型分布的优点是这一分布提供增加产率的 C_6-C_{10} 和其他中间 α 烯烃部分。一般地, 已有的含锆催化剂的特征在于 Schultz-Flory 型分布, 这种分布导致宽范围的乙烯低聚产物和较低产率的 C_6-C_{10} 部分。

[0052] 优选地,通过在芳烃、卤代芳烃和 / 或脂族溶剂内溶解各组分,制备本发明的催化剂组合物。为了制备该催化剂组合物,对所要求的催化剂组分的添加顺序没有特别限制。优选地,将在生产直链 α - 烯烃中所使用的催化剂体系溶解在惰性有机溶剂内。

[0053] 合适的有机溶剂的实例包括芳烃溶剂,所述芳烃溶剂可以未取代或被卤素取代,例如是甲苯、二甲苯、单氯苯、二氯苯、氯代甲苯、脂族烷属烃,例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、脂环族烃化合物,例如环己烷、十氢化萘和卤代烷烃,例如二氯乙烷和二氯丁烷。

[0054] 进一步优选反应物和溶剂中不包括氧气、湿气和侵蚀性杂质。

[0055] 本发明进一步的方面是乙烯与惰性溶剂内溶解的催化剂组合物的反应模式。

[0056] 可在约 -30°C 至 50°C 的温度范围内接触催化剂组分,并可在加入到低聚反应器内之前,在不存在乙烯的情况下保持最多 24 小时。

[0057] 在本发明的优选实施方案中,在低聚反应器内,催化剂组分直接与乙烯接触,获得高的活性。

[0058] 当在乙烯压力约为 $\leq 1\text{MPa}$ 下进行低聚反应时,乙烯原料必须连续供应到反应器中,以最小化或防止低聚中心失活,形成聚合物、内烯烃和支化烯烃并达到高的 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ α - 烯烃选择率。在约 $\geq 1\text{MPa}$ 的压力下,可在恒定和可变的压力下进行低聚反应。

[0059] 低聚中心失活的主要原因是中间体金属 - 有机低聚中心的双分子破坏。这一失活过程导致低聚活性下降。在一些情况下,中间体金属 - 有机中心破坏的结果是,过渡金属变为有利于催化剂聚合活性的较低的氧化态。在配位球内存在庞大的双酚盐配体将强烈地限制低聚中心的双分子失活。这反过来导致增加其稳定性和催化剂作为整体的稳定性。庞大的双酚盐配体有利于增加催化中心的金属 - 阳离子特征,所述特征对催化剂的低聚 (二聚) 活性负责,这归因于荷正电的过渡金属 - 有机中心更加有效地与荷负电的含 Al 络合物抗衡离子分离。结果,随着在乙烯低聚过程中低聚活性增加和聚合活性下降 (或消除),总的效果增加。

[0060] 另一方面,低聚中心增加的金属 - 阳离子特征强化了链转移过程,所述链转移过程将在这些中心内完成 β - 氢消除。因此,催化中心更加易于导致乙烯的二聚和三聚反应而不是其长链低聚过程。结果,在早期发生二聚和三聚产物的快速累积。第一种二聚产物,1-丁烯累积,接着它与乙烯共二聚 (加氢乙烯化) 得到 1-己烯。1-己烯累积,接着它与乙烯共二聚得到例如 1-辛烯。共二聚 (加氢乙烯化) 速度按照下述顺序快速下降: 1-丁烯 $\gg$ 1-己烯 $>$ 1-辛烯 $>$ 1-癸烯。这一连串 - 平行的二聚过程导致偏离 Schultz-Flory 分布,和因此导致产物内 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ α - 烯烃含量增加。通过在过渡金属的内部配位球内存在庞大的双酚盐配体,导引过渡金属原子到中间体低聚烷基锆链的末端 (其中所述中间体低聚烷基锆链作为 α - 烯烃加成到在链转移反应过程中添加的中间体锆 -H 物种上的结果而获得),从而还提供 α - 烯烃含量高的选择率 ($> 98\text{-}99\%$)。

[0061] 根据本发明方法获得的 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 直链 α - 烯烃是无色透明的液体。通过气相色谱、红外和 NMR- 光谱方法,测定 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 直链 α - 烯烃的结构。这一分析显示出本发明的直链 α - 烯烃内 α - 烯烃纯度范围为约 95% 至 98%。

[0062] Zhu 等人在出版物 Journal of Organometallic Chemistry (2005 年 9 月 17 日,第 3929-3936 页) 的 "Preparation and structure of 6- and 7-coordinate salen-type

zirconium complexes and their catalytic properties for oligomerization of ethylene (6- 和 7- 配位的 salen- 型锆络合物的制备和结构以及它低聚乙烯的催化性能)”中公开了锆络合物。与本发明相反, Zhu 等人描述的 salen 和 salphen 型锆络合物在其结构内具有二亚胺类型的桥连基团 ($-\text{CH}=\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N-Ph-N}=\text{CH}$)。这些 6- 和 7- 配位的 salen 和 salphen 型锆络合物具有非常刚性的饱和八面体 (或更大) 的配位球。由于这一原因, 难以通过铝-有机化合物在 100℃ 以下的温度下活化它们。需要较高的温度使其配位球更易于 (灵活地) 能与铝-有机活化剂反应。本发明的前体具有 4- 和 5- 配位的不饱和与活泼的配位球。由于这一原因, 它们容易与铝有机化合物反应, 得到在较低温度下介导低聚过程的活性中心。Zhu 的催化体系不稳定, 且仅仅在大于 150℃ 的温度下, 显示出适中的活性。本发明的体系更加稳定, 且在例如 50℃ 至 100℃ 的温度下具有高的活性。此外, 使用 Zhu 的前体获得的低聚产物的烯烃纯度低 (介于 74.9% 至 91.6%), 这使得它们在乙烯聚合工艺中作为共聚单体不稳定。

[0063] 参考下述非限定性实施例, 阐述本发明。

[0064] 实施例 1-20

[0065] 在实施例中, 在规定的催化剂存在下进行乙烯的低聚 0.5-2 小时。

[0066] 样品的实验条件如下所述:

[0067] 使用或者 schlenk 技术或者氮气填充的手套箱, 在氮气氛围内处理所有材料。由工厂为来源购买或供应氮气和甲苯, 并视需要通过额外的分子筛床干燥。在两个不同的反应器内进行实施例 1-18 和 19-20。

[0068] 在容积为 0.5 升的不锈钢反应器内进行实施例 1-18。在消耗一定体积的乙烯之后, 断开高压釜与乙烯供应线, 并冷却到室温或更低温度 (一直到 -35℃)。未反应的部分乙烯和一定量的合成丁烯 -1 流过用干冰和丙酮的混合物冷却的阱。然后将 2ml NaOH 水溶液 (10%) 加入到高压釜中, 并在 5 分钟内搅拌反应混合物使催化剂失活。通过 GC 方法分析冷凝的丁烯 -1。从高压釜中排放反应的液体产物, 并通过气液色谱方法分析。

[0069] 在夹套配有外部 / 内部冷却蛇管的 2 升不锈钢反应器容器内进行实施例 19-20。通过质量流控制器, 控制喂入乙烯和氮气到反应器内。质量流控制器采用计算机控制体系操作, 以控制每分钟的流速和总的气体流速。在反应继续所指定量的时间并维持该反应条件之后, 通过添加 20ml 乙醇到反应混合物中, 终止反应。分离、收集所得直链 α 烯烃产物, 并通过气相色谱分析。

[0070] 表 1 中示出了所采用的双酚锆络合物和实验结果。

[0071] 实施例 1

[0072] 将在 50ml 干燥甲苯内的双酚锆络合物 1 (0.2mmol, 0.116g) 的溶液引入到 200ml 干净并真空干燥的配有磁力混合器的高压釜内。

[0073] 然后添加在 10ml 甲苯内的氯化二乙基铝 [DEAC] 溶液 (6mmol, 0.723g)。催化剂组分的摩尔比为 $\text{Al} : \text{Zr} = 30 : 1$ 。连接高压釜与乙烯管线并加热直到 70℃。

[0074] 然后引入乙烯到高压釜内, 直到达到 3MPa 的压力, 并在 70℃ 和 3MPa 的乙烯压力下进行乙烯的低聚工艺 60 分钟。

[0075] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 56.7g。

[0076] 催化剂的活性为 3108g/g Zr. h。

[0077] 实施例 2

[0078] 将在 50ml 干燥甲苯内的双酚铝络合物 2 (0.162mmol, 0.081g) 的溶液引入到 200ml 实施例 1 制备的高压釜内, 并添加在 20ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (6.48mmol, 0.78g)。催化剂组分的摩尔比为 $Al : Zr = 40 : 1$ 。在 100℃ 下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时), 压力保持恒定 (4MPa)。

[0079] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 80.3g。

[0080] 催化剂的活性为 5436g/g Zr.h。

[0081] 实施例 3

[0082] 将在 60ml 干燥甲苯内的双酚铝络合物 3 (0.150mmol, 0.140g) 的溶液引入到高压釜内, 然后添加在 20ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (3.02mmol, 0.364g)。催化剂组分的摩尔比为 $Al : Zr = 20 : 1$ 。在 100℃ 下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时), 压力保持恒定 (3MPa)。

[0083] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 94.5g。

[0084] 催化剂的活性为 6907g/g Zr.h。

[0085] 实施例 4

[0086] 将在 30ml 干燥甲苯内的双酚铝络合物 4 (0.15mmol, 0.106g) 的溶液引入到高压釜内, 然后添加在 20ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (7.5mmol, 0.9g)。催化剂组分的摩尔比为 $Al : Zr = 50 : 1$ 。在 80℃ 下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时), 压力保持恒定 (3MPa)。

[0087] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 86.8g。

[0088] 催化剂的活性为 6345g/g Zr.h。

[0089] 在表 1 所示的化学式中, $C_5H_7O_2 =$ 乙酰丙酮

[0090] 实施例 5

[0091] 将在 30ml 干燥甲苯内的双酚铝络合物 5 (0.116mmol, 0.081g) 的溶液引入到高压釜内, 然后添加在 20ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (3.48mmol, 0.42g)。催化剂组分的摩尔比为 $Al : Zr = 30 : 1$ 。在 70℃ 下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时), 压力保持恒定 (5MPa)。

[0092] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 80.5g。

[0093] 催化剂的活性为 7608g/g Zr.h。

[0094] 在表 1 所示的化学式中, DBM** = 二苯甲酰基甲烷。

[0095] 实施例 6

[0096] 将在 30ml 干燥甲苯内的双酚铝络合物 6 (0.195mmol, 0.1129g) 的溶液引入到高压釜内, 然后添加在 30ml 甲苯内的倍半氯化二乙基铝溶液 (3.9mmol, 0.965g)。催化剂组分的摩尔比为 $Al : Zr = 20 : 1$ 。在 120℃ 下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (30 分钟), 压力保持恒定 (2.5MPa)。

[0097] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 49.3g。

[0098] 催化剂的活性为 5543g/g Zr.h。

[0099] 实施例 7

[0100] 将在 30ml 干燥氯苯内的双酚铝络合物 7 (0.121mmol, 0.064g) 的溶液引入到高压

釜内,然后添加在 30ml 氯苯内的 DEAC 溶液 (2.42mmol,0.29g)。催化剂组分的摩尔比为 Al : Zr = 20 : 1。在 50℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (2 小时),压力保持恒定 (1MPa)。

[0101] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 58.8g。

[0102] 催化剂的活性为 2672g/g Zr.h。

[0103] 实施例 8

[0104] 将在 50ml 干燥苯内的双酚铝络合物 8 (0.160mmol,0.095g) 的溶液引入到高压釜内,然后添加在 30ml 苯内的 DEAC 溶液 (8mmol,0.964g)。催化剂组分的摩尔比为 Al : Zr = 50 : 1。在 60℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时),压力保持恒定 (3MPa)。

[0105] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 70.8g。

[0106] 催化剂的活性为 4852g/g Zr.h。

[0107] 实施例 9

[0108] 将在 30ml 干燥甲苯内的双酚铝络合物 9 (0.180mmol,0.104g) 的溶液引入到高压釜内,然后添加在 20ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (2.7mmol,0.325g)。催化剂组分的摩尔比为 Al : Zr = 15 : 1。在 80℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时),压力保持恒定 (2.5MPa)。

[0109] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 30.8g。

[0110] 催化剂的活性为 1877g/g Zr.h。

[0111] 实施例 10

[0112] 将在 30ml 干燥甲苯内的双酚铝络合物 10 (0.120mmol,0.116g) 的溶液引入到高压釜内,然后添加在 20ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (7.8mmol,0.94g)。催化剂组分的摩尔比为 Al : Zr = 65 : 1。在 70℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (30 分钟),压力保持恒定 (3MPa)。

[0113] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 40.6g。

[0114] 催化剂的活性为 4451g/g Zr.h。

[0115] 实施例 11

[0116] 将在 30ml 干燥甲苯内的双酚铝络合物 11 (0.25mmol,0.132g) 的溶液引入到高压釜内,然后添加在 20ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (5mmol,0.6g)。催化剂组分的摩尔比为 Al : Zr = 20 : 1。在 60℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (30 分钟),压力保持恒定 (3MPa)。

[0117] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 34.4g。

[0118] 催化剂的活性为 3017g/g Zr.h。

[0119] 实施例 12

[0120] 将在 30ml 干燥甲苯内的双酚铝络合物 12 (0.2mmol,0.126g) 的溶液引入到高压釜内,然后添加在 20ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (6mmol,0.723g)。催化剂组分的摩尔比为 Al : Zr = 30 : 1。在 70℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时),压力保持恒定 (3MPa)。

[0121] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 45.5g。

[0122] 催化剂的活性为 2494g/g Zr. h。

[0123] 实施例 13

[0124] 将在 50ml 干燥甲苯内的双酚锆络合物 13(0.17mmol,0.1053g) 的溶液引入到高压釜内,然后添加在 30ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (5.1mmol,0.614g)。催化剂组分的摩尔比为 $Al : Zr = 30 : 1$ 。在 50℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时),压力保持恒定 (4MPa)。

[0125] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 58g。

[0126] 催化剂的活性为 3742g/g Zr. h。

[0127] 实施例 14

[0128] 将在 50ml 干燥甲苯内的双酚锆络合物 14(0.165mmol,0.0987g) 的溶液引入到高压釜内,然后添加在 20ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (6.6mmol,0.795g)。催化剂组分的摩尔比为 $Al : Zr = 40 : 1$ 。在 80℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时),压力保持恒定 (4MPa)。

[0129] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 65.8g。

[0130] 催化剂的活性为 4375g/g Zr. h。

[0131] 实施例 15

[0132] 将在 30ml 干燥甲苯内的双酚锆络合物 15(0.175mmol,0.0896g) 的溶液引入到高压釜内,然后添加在 30ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (3.5mmol,0.42g)。催化剂组分的摩尔比为 $Al : Zr = 20 : 1$ 。在 70℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时),压力保持恒定 (3MPa)。

[0133] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 78.7g。

[0134] 催化剂的活性为 4931g/g Zr. h。

[0135] 实施例 16

[0136] 将在 50ml 干燥甲苯内的双酚锆络合物 16(0.19mmol,0.103g) 的溶液引入到高压釜内,然后添加在 30ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (5.7mmol,0.687g)。催化剂组分的摩尔比为 $Al : Zr = 30 : 1$ 。在 70℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时),压力保持恒定 (4MPa)。

[0137] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 83.6g。

[0138] 催化剂的活性为 4824g/g Zr. h。

[0139] 实施例 17

[0140] 将在 50ml 干燥甲苯内的双酚锆络合物 17(0.2mmol,0.1028g) 的溶液引入到高压釜内,然后添加在 20ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (6mmol,0.723g)。催化剂组分的摩尔比为 $Al : Zr = 30 : 1$ 。在 70℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时),压力保持恒定 (3MPa)。

[0141] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 77.8g。

[0142] 催化剂的活性为 4265g/g Zr. h。

[0143] 实施例 18

[0144] 将在 40ml 干燥甲苯内的双酚锆络合物 18(0.185mmol,0.1038g) 的溶液引入到高压釜内,然后添加在 40ml 甲苯内的 DEAC 溶液 (5.55mmol,0.669g)。催化剂组分的摩尔比为

Al : Zr = 30 : 1。在 70℃下进行乙烯低聚工艺。在反应的整个持续过程中 (1 小时), 压力保持恒定 (4MPa)。

[0145] 所得直链 α 烯烃 (LAO) 的含量为 80.3g。

[0146] 催化剂的活性为 4759g/g Zr.h。

[0147] 实施例 19

[0148] 在 250ml 圆底烧瓶内混合 240ml 甲苯、2.20mmol 倍半氯化乙基铝 (EASC) 和 2.23mmol DEAC。然后将 0.15mmol 双酚锆络合物 1 加入到该混合物中。Al/Zr 的摩尔比为 29.5。在 70℃和 2.5MPa 的乙烯压力下进行反应。低聚时间为 60 分钟。

[0149] 获得 171g LAO。

[0150] LAO 的产率为 12500g LAO/g. Zr。

[0151] 实施例 20

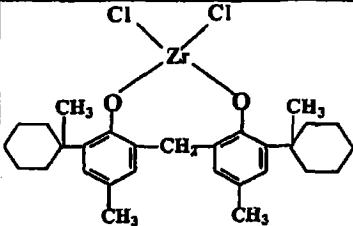
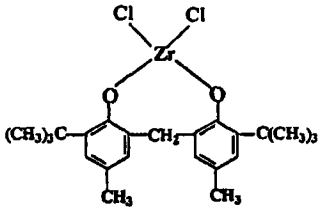
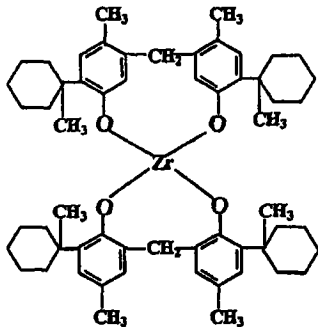
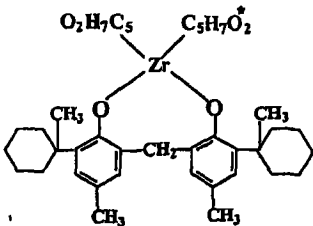
[0152] 在 250ml 圆底烧瓶内混合 200ml 甲苯、0.25mmol 双酚锆络合物 1 和纯 EASC (Al/Zr = 35)。在 80℃和 3MPa 的乙烯压力下进行反应。低聚时间为 60 分钟。

[0153] 获得 212g LAO。

[0154] LAO 的产率为 9298g LAO/g. Zr。

[0155] 表 1

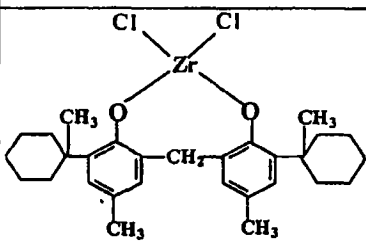
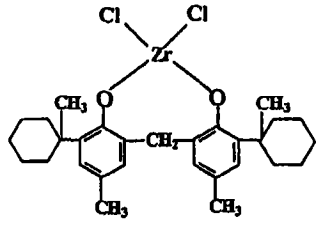
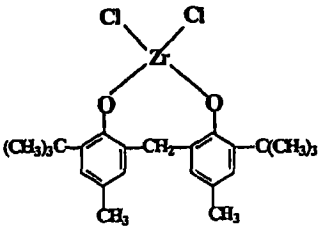
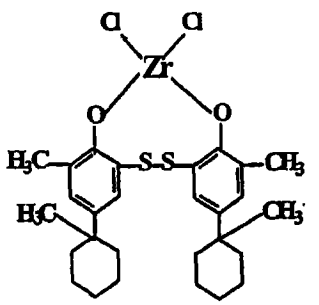
[0156]

实施例	双酚锆络合物的化学式	α -烯烃的分布 (wt%)			
		C ₄	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	C ₂₀ ⁺
1		24.5	68.3	7	0.5
2		16.3	73.8	9.3	0.6
3		13.4	78.6	7.3	0.7
4		19.3	76.4	4.1	0.2

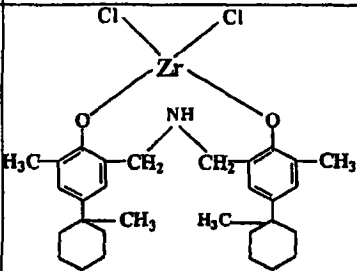
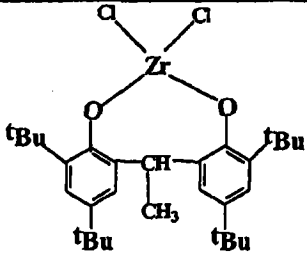
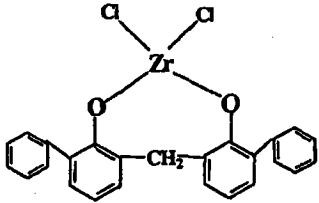
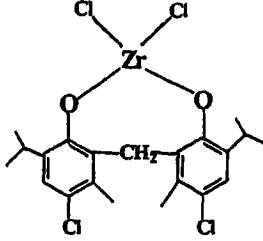
[0157]

实施例	双酚锆络合物的化学式	α -烯烃的分布 (wt%)			
		C ₄	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	C ₂₀ ⁺
5		20.6	74.7	4.6	0.3
6		16.2	73.5	9.7	0.6
7		24.6	70.8	4.3	0.3
8		25.8	65.7	8.3	0.2

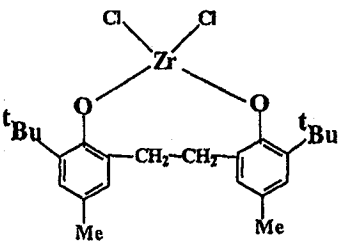
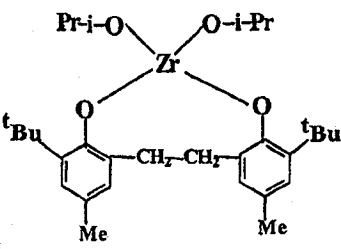
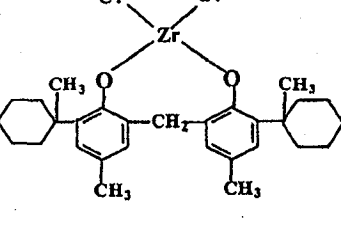
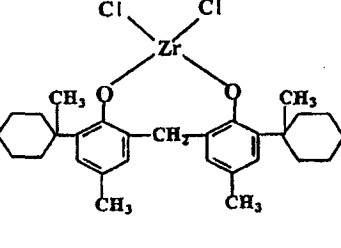
[0158]

实施例	双酚锆络合物的化学式	α -烯烃的分布 (wt%)			
		C ₄	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	C ₂₀ ⁺
9		18.5	64.6	15.9	1.0
10		38.3	53.7	7.5	0.5
11		22.4	68.8	8.4	0.4
12		5.6	41	33.4	20

[0159]

实施例	双酚锆络合物的化学式	α -烯烃的分布 (wt%)			
		C ₄	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	C ₂₀ ⁺
13		8.3	45.9	25.8	17.3
14		14.3	72.7	8.6	4.4
15		18.8	70.3	10.7	0.2
16		7.8	54.7	23.9	13.6

[0160]

实施例	双酚锆络合物的化学式	α -烯烃的分布 (wt%)			
		C ₄	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	C ₂₀ ⁺
17		14.6	76.3	8.2	0.9
18		12.6	73.1	13.2	1.1
19		19.1	65.3	14.4	1.2
20		26.2	67.2	6.5	0.1

[0161] 这些实施例和表 1 表明本发明的催化剂组合物有利地应用于乙烯低聚中,该催化剂导致高产率的 C₆-C₁₀ 部分和高的催化剂活性。