(19) 中华人民共和国国家知识产权局

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102387860 B
(45) 授权公告日 2013.11.20

(21) 申请号 201080015925.3

(22) 申请日 2010.03.24

(30) 优先权数据
09005212.7 2009.04.09 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日
2011.10.09

(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2010/001842 2010.03.24

(87) PCT申请的公布数据
WO2010/115520 EN 2010.10.14

(73) 专利权人 林德股份公司
地址 德国慕尼黑
专利权人 沙特基础工业公司

(72) 发明人 A·沃尔 U·罗森塔尔 B·H·穆勒
N·泊依勒克 S·佩茨 W·穆勒
H·博尔特 A·梅兹温克尔
B·R·阿鲁里 M·阿尔哈茨米
M·阿尔马森德 K·阿尔艾丹
F·莫萨

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 马慧 钟守期

(51) Int.Cl.
B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2009006979 A2, 2009.01.15, 权利要求 1-17.
WO 2009068157 A1, 2009.06.04, 权利要求 1-13.
CN 1606539 A, 2005.04.13, 第 2 页第 26 行 - 第 8 页第 15 行.

审查员 张艳稳

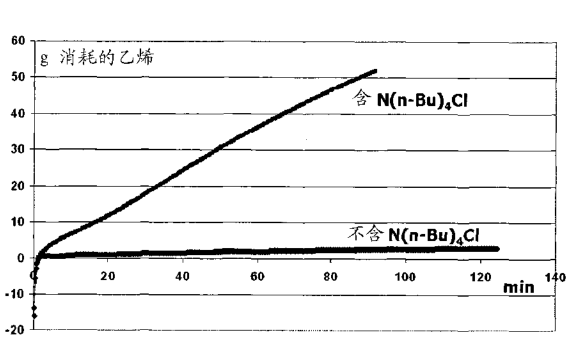
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

用于乙烯低聚的催化剂组合物和方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于乙烯低聚的催化剂组合物,其包含一种铬化合物;一种结构通式为 $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ 的配体,其中 R_1、R_2、R_3、R_4 和 R_5 独立地选自卤素、氨基、三甲基甲硅烷基、C_1-C_{10} 烷基、芳基和被取代的芳基;一种含有机或无机卤化物的改性剂;以及一种活化剂或助催化剂;还涉及一种利用该催化剂进行低聚的方法。



1. 一种催化剂组合物，包含：

(a) 一种铬化合物；以及

(b) 一种结构通式为 $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ 的配体；

其中 R_1、R_2、R_3、R_4 和 R_5 独立地选自 C_1-C_{10} 烷基、被取代的 C_1-C_{10} 烷基、芳基和被取代的芳基，

(c) 一种含有机或无机卤化物的改性剂；以及

(d) 一种活化剂或助催化剂，

其中改性剂选自 $[H_4E]X$、$[H_3ER]X$、$[H_2ER_2]X$、$[HER_3]X$ 或 $[ER_4]X$ 类型的铵盐或鏻盐，其中 E=N 或 P，X=Cl、Br 或 I，且 R= 烷基、环烷基、酰基、芳基、烯基、炔基或者相应的桥接二、三或多元单元；或者改性剂选自基于环状胺的铵盐。

2. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中所述铬化合物选自 Cr(Ⅱ) 或 Cr(Ⅲ) 的有机或无机盐、配位络合物和有机金属络合物。

3. 权利要求 2 的催化剂组合物，其中所述铬化合物选自 $CrCl_3(THF)_3$、乙酰丙酮铬(Ⅲ)、辛酸铬(Ⅲ)、六羰基铬、2- 乙基己酸铬(Ⅲ)、苯三羰基铬和氯化铬(Ⅲ)。

4. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中所述改性剂选自氯化四苯基鏻、氯化四乙铵一水合物、氯化四乙铵、异丙基胺盐酸盐、三乙胺盐酸盐、氯化四丙基铵、氯化四正丁基铵、溴化四乙铵、对甲苯胺盐酸盐、氯化二甲基双十八烷基铵、氯化(三正丁基)正十四烷基鏻、苯甲酰氯和乙酰氯。

5. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中所述活化剂或助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三氯化乙基铝、氯化二乙基铝、二氯化乙基铝、甲基铝氧烷或其混合物。

6. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中配体 /Cr 的摩尔比为 0.5 至 50。

7. 权利要求 5 的催化剂组合物，其中 Al/Cr 的摩尔比为 1:1 至 1000:1。

8. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中改性剂 /Cr 的摩尔比为 0.01 至 100。

9. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中 Cr/ 卤化物的摩尔比为 1:1 至 1:20。

10. 乙烯低聚的方法，包含将权利要求 1 至 9 中任一项的催化剂组合物加入到反应器中的气相乙烯中并进行低聚。

11. 权利要求 10 的方法，其中低聚在 1 至 200 巴的压力下进行。

12. 权利要求 10 的方法，其中低聚在 10 至 200℃的温度下进行。

13. 权利要求 10 至 12 中任一项的方法，其中平均停留时间为 10 分钟至 20 小时。

用于乙烯低聚的催化剂组合物和方法

[0001] 现有的生产线性 α-烯烃(LAO)(包括共聚单体级的1-己烯和1-辛烯)的方法依赖于乙烯的低聚。这些方法的共同之处在于它们都导致一个链长为4、6、8等的乙烯低聚物的产物分布。这是由于竞争性链增长步骤和置换反应步骤占主导的化学机理,导致Schulz-Flory-产物分布或Poisson-产物分布。

[0002] 从市场的角度看,这种产物分布给全系列 α-烯烃生产商带来难以应付的挑战。原因是其所服务的每个细分市场在市场的大小和成长度、地理环境、市场分割等方面展现出极大的不同。因此,生产商很难适应市场的要求,因为在给定的经济环境中部分产品谱系可能需求很高,而同时其它产品部分可能根本就没有市场或者只有领域很窄的市场。目前,高分子工业中最有价值的LAO产品是共聚单体级的1-己烯。

[0003] 因此,有目的地生产经济上最有前途的LAO——即共聚单体级的1-己烯——似乎是非常合适的。为了满足关于高C6-选择性的要求,已开发出来新的方法。Chevron Phillips已经投产了一种选择性C6-工业方法,参见综述J.T.Dixon,M.J.Green,F.M.Hess,D.H.Morgan,"Advances in selective ethylene trimerisation-a critical overview",Journal of Organometallic Chemistry 689(2004)3641-3668。

[0004] 此外,WO 03/053891A1公开了基于铬的选择性乙烯三聚催化剂体系,典型的类型是$CrCl_3$(双-(2-二苯基膦基-乙基)胺)/MAO(甲基铝氧烷)。还公开了多种配体结构(例如双(2-二乙基膦基-乙基)-胺、五甲基二亚乙基三胺等)。但是,所有这些络合物都会产生大量的不想要的副产物,如除1-己烯外的LAO,以及蜡和聚乙烯。

[0005] 大量的科技出版物和专利文献描述了具有以基础PNP结构为特征的配体(例如双(二苯基膦基)胺-配体)的基于铬的金属有机络合物的用途,参见D.S.McGuinness,P.Wasserscheid,W.Keim,C.Hu,U.Englert,J.T.Dixon,C.Grove,"Novel Cr-PNP complex as catalysts for the trimerization of ethylene",Chem.Commun.,2003,334-335;K.Blann,A.Bollmann,J.T.Dixon,F.M.Hess,E.Killian,H.Maumela,D.H.Morgan,A.Neveling,S.Otto,M.J.Overett,"High selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands",Chem.Comm.,2005,620-621;M.J.Overett,K.Blann,A.Bollmann,J.T.Dixon,F.Hess,E.Killian,H.Maumela,D.H.Morgan,A.Neveling,S.Otto,"Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polar-substituted diphosphinoamine ligands",Chem.Commun.,2005,622-624;D.S.McGuinness,D.B.Brown,R.P.Tooze,F.M.Hess,J.T.Dixon,A.M.Z.Slavin,"Ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexs:Effect of Ligand Structure,Metal Oxidation State,and Role of Activator on Catalysis",Organometallics 2006,25,3605-3610;A.Jabri,P.Crewdson,S.Gambarotta,I.Korobkov,R.Duchateau,"Isolation of a Cationic Chromium(II)Species in a Catalytic System for Ethylene Tri-and Tetramerization",Organometallics 2006,25,715-718;T.Agapie,S.J.Schofer,J.A.Labinger,J.E.Bercaw,"Mechanistic Studies of the Ethylene Trimerization Reaction with Chromium-Diphosphine

Catalysts :Experimental Evidence for a Mechanism Involving Metallacyclic Intermediates", J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 1304-1305 ;S. J. Schofer, M. D. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "Ethylene Trimerization Catalysts Based on Chrom ium Complexs with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand Having ortho-Methoxyaryl or ortho-Thiomethoxy Substituents :Well-Defined Catalyst Precusors and Investigations of the Mechanism", Organometallics 2006, 25, 2743-2749 ;S. J. Schofer, M. D. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "A Chromium-Diphosphine System for Catalytic Ethylene Trimerization :Synthetic and Structural Studies of Chromium Com plexs with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand with ortho-Methoxyaryl Substituents", Organometallics 2006, 25, 2733-2742 ; P. R. Elowe, C. McCann, P. G. Pringle, S. K. Spitzmesser, J. E. Bercaw, "Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligands with Ethers Attached to Nitrogen for Chromium-Catalyzed Ethylene Tri-and Tetramerization", Organometallics 2006, 25, 5255-5260 ; Sasol 专利申请 WO 2004/056578、WO 2004/056479、EP 02794480.0、EP 02794479.2 ; S. Kuhlmann, C. Paetz, C. Haegele, K. Blann, R. Walsh, J. T. Dixon, J. Scholz, M. Haumann, P. Wasserscheid, "Chromium catalyzed tetramerization of ethylene in a continuous tube reactor-Proof of concept and kinetic aspects", J. Catal. 2009, 262, 83-91 或 the SNS-structure D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Z. Slavin, "Ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexs :Effect of Ligand Structure, Metal Oxidation State, and Role of Activator on Catalysis", Organometallics 2006, 25, 3605-3610 ;A. Jabri, C. Tem ple, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "Role of the Metal Oxidation State in the SNS-Cr Catalyst for Ethylene Trimerization :Isolation of Di-and Trivalent Cationic Intermediates", J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 9238-9247 ;C. Temple, A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "The Question of the Cr-Oxidation State in the{Cr(SNS)}Catalyst for Selective Ethylene Trimerization :An Unanticipated Re-Oxidation Pathway", Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7050-7053 对于乙烯的三聚和四聚的描述。

[0006] 过量的MAO是最常用的活化剂/助催化剂。这在最近的动力学的研究S. Kuhlmann, C. Paetz, C. Haegele, K. Blan, R. Walsh, J. T. Dixon, J. Scholz, M. Haumann, P. Wasserscheid, "Chromium catalyzed tetramerization of ethylene in a continuous tube reactor-Proof of concept and kinetic aspects", J. Catal. 2009, 262, 83-91 中变得尤为明显,其中使用的 Al-(以 MAO 或改性 MAO 的形式)与 Cr-之比最高达 8100mol/mol。虽然所要求的铬前体(例如乙酰丙酮铬)的所需量令人印象深刻地低,但由于在这些研究中报道的催化剂活性很高,这个所谓的优点结果最终变得有害 :催化剂活性组分的极低的浓度致使该体系极易受工业环境中所固有的不可避免的微量抑制剂和催化剂毒物的影响。这些物质可为原料、溶剂或辅助添加剂中的杂质(例如水、氧气、硫化合物、腐蚀产物等)。为避免中毒或失活,需要过量的清除剂,例如MAO。因此,催化剂活性组分的看似低的成本被大量的清除剂/助催化剂/活化剂的成本过度补偿。

[0007] 尽管大多数公开的研究着眼于Cr-PNP络合物，但有一些也涉及其它配体，例如通式为(R1)(R2)P-X-P(R3)(R4)的配体，其中X是一种二价有机桥接基团，参见WO 2005/039758A1，“Catalytic Trimerization of Olefinic Monomers”；或涉及完全不同的络合物，如二茂钛，参见H.Hagen，W.P.Kretschmer，F.R.van Buren，B.Hessen，D.A.van Oeffelen，“Selective ethylene trimerization：A study into the mechanism and the reduction of PE formation”，Journal of Molecular Catalysis A：Chemical 248(2006)237-247。在两者中任一情况下，主要关注的总是选择性和最低限度的聚乙烯生成。

[0008] 对该问题的最先进的解决方法最近公布于WO 2009/006979A2中，其中描述了用于乙烯选择性三聚的催化剂体系。该催化剂体系包含一个铬源(chromium source)、一个以“PNPNH骨架”为特征的配体以及一种催化剂/活化剂。在一种典型实施方案中，该铬源为$CrCl_3(THF)_3$(THF＝四氢呋喃)，该PNPNH-配体为$(Ph)_2P$-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H(Ph＝苯基，i-Pr＝异丙基)，且助催化剂为三乙基铝(TEA)。对乙烯三聚反应采用这种催化剂体系，可达到超过90wt％的C6产率，且在C6-部分中1-己烯选择性大于99.5wt％。较低的工艺温度(即40-50℃)产生很高的1-己烯选择性和产率；而较高的温度(65-90℃)有利于形成少量的C4-烯烃作为主要副产物。随着工艺温度增加，催化活性也降低到一定程度，而同时1-己烯选择性仍然异常地高。

[0009] 虽然WO 2009/006979A2的催化剂体系在低工艺温度(例如40-50℃)下很管用，而且这些温和条件在某些工业环境下可能是有利的，但在其它情况下可能仍然需要在较高的温度下实施该方法。

[0010] 更高的温度使得能够利用溶剂或合适溶剂成分的蒸发焓来冷却在放热的乙烯三聚反应中的反应物料。该冷却效果是非常有用的，因为在这些过程中纳入与反应物料紧密接触的热交换器表面是欠优的，这是由于在失常情况下因蜡或聚合物的生成而造成这些表面易于积垢。

[0011] 目前在科技和专利文献中公开的选择性乙烯三聚催化剂和方法通常要面对以下挑战：

[0012] ●对于目标产物1-己烯的低选择性(来自副反应渠道的不想要的副产物)。

[0013] ●产物纯度(即C6-部分中的选择性)有限(异构化、生成支化烯烃等)。

[0014] ●生成蜡，即生成重质、长链、高碳数产物。

[0015] ●生成聚合物(聚乙烯、支化和/或交联PE)；这导致可观的产物产率损失和设备的积垢。

[0016] ●周转率(turnover rate)/催化剂活性低，导致每千克产物成本很高。

[0017] ●催化剂或配体成本高。

[0018] ●配体合成困难，导致可用性低以及催化剂成本高。

[0019] ●催化剂性能——在活性和选择性两方面——易受微量杂质的影响(催化剂损失/中毒)。

[0020] ●在工业环境中催化剂组分处理困难(催化剂络合物的合成、预混合、钝化(inertization)、催化剂或配体的回收)。

[0021] ●苛刻的反应条件(即高温高压)导致很高的投资、维护和能量成本。

[0022] ●助催化剂/活化剂成本和/或消耗量高。

[0023] ●易受助催化剂品质改变的影响；在必须使用较大量的相对较不清楚限定的化合物作为活化剂（例如某些MAO品种）时往往如此。

[0024] ●催化剂体系在工艺条件方面（如温度、压力、停留时间、催化剂浓度等）的可操作范围非常狭窄或不合适。

[0025] 本发明的一个目的是提供克服现有技术的缺点的用于乙烯低聚的催化剂组合物和方法，并创造出一种全新的乙烯三聚合催化剂体系，使其对于一个工艺方法而言具有前所未有的选择性和足够高的活性/周转频率。此外，本发明还意在增强该催化剂体系在化工考虑所决定的边界条件方面的灵活性。

[0026] 第一个目的通过这样一种催化剂组合物实现，该组合物包含：

[0027] (a) 一种铬化合物；

[0028] (b) 一种结构通式为 $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ 的配体；

[0029] 其中 R_1、R_2、R_3、R_4 和 R_5 独立地选自卤素、氨基、三甲基甲硅烷基、C_1-C_{10} 烷基、被取代的 C_1-C_{10} 烷基、芳基和被取代的芳基，或该配体的任何环状衍生物，其中 PNPNH 单元的 P 或 N 原子中的至少一个也可为环体系的成员，该环体系由该配体的一种或多种构分化合物(constituent compound)通过取代形成；

[0030] (c) 一种含有机或无机卤化物的改性剂；以及

[0031] (d) 一种活化剂或助催化剂。

[0032] 应该理解的是，该配体的任何环状衍生物均可被利用，其中PNPNH单元的P或N原子中的至少一个是环成员，该环由该配体的一种或多种构分化合物通过取代形成，即通过形式上消去每个构分化合物中或者两个完整基团 R_1-R_5（如定义）或者氢，一个原子来自两个基团 R_1-R_5（如定义）的每一个或者完整的基团 R_1-R_5（如定义）或者氢，一个原子来自另一个基团 R_1-R_5（如定义），并且通过每个构分化合物一个共价键连接由此形式上产生的化合价不饱和位点，以在给定位点提供与最初存在的相同的化合价。

[0033] 优选地该铬化合物选自Cr(II)或Cr(III)的有机或无机盐、配位络合物和有机金属络合物，优选为 $CrCl_3(THF)_3$、乙酰丙酮铬(III)、辛酸铬(III)、六羰基铬、2-乙基己酸铬(III)、苯（三羰基）铬或氯化铬(III)。

[0034] 如果选择一种含卤素的铬化合物，则这种化合物不能同时充当铬化合物和含卤化物的改性剂，因为这种化合物只能提供一种分子内相互作用，而改性剂意欲提供一种分子间相互作用。因此，铬化合物和改性剂必须为不同的化合物。

[0035] 更优选的改性剂选自 $[H_4E]X$、$[H_3ER]X$、$[H_2ER_2]X$、$[HER_3]X$ 或 $[ER_4]X$ 类型的铵盐或鏻盐，其中 E = N 或 P，X = Cl、Br 或 I，且 R = 烷基、环烷基、酰基、芳基、烯基、炔基或者对应的桥接二、三或多元单元；HX；或 RX；优选为氯化四苯基鏻、氯化四乙铵一水合物、氯化四乙铵、异丙基胺盐酸盐、三乙胺盐酸盐、氯化四丙基铵、氯化四正丁基铵、溴化四乙铵、对甲苯胺盐酸盐、氯化二甲基双十八烷基铵、氯化（三正丁基）正十四烷基鏻、苯甲酰氯和乙酰氯。

[0036] 一般来说，任何能释放卤化物的化合物均为合适的改性剂。

[0037] 改性剂也可选自基于非环状和环状胺的铵盐或鏻盐，如哌啶。术语“桥接二、三或

多元单元”应理解为包含,例如 N,N,N’,N’-四甲基乙二胺或亚乙基双(二苯基膦);对于三元或多元单元,还包括 $Y(HER)_n$ 和 $Y(ER_2)_n$ 类型的化合物,其中 E = N 或 P,n ≥ 2 且 Y = 任何桥接取代基 -EHR 和 $-ER_2$ 的单元(支化的烷基、环烷基、芳基等)。

[0038] 换句话说,将铬源和改性剂结合可得到 $[A][CrX_4]$、$[A]_2[CrX_5]$ 和 $[A]_3[CrX_6]$ 类型的铵-铬酸盐络合物和鏻-铬酸盐络合物,其中 A = $[H_4E]^+$、$[H_3ER]^+$、$[H_2ER_2]^+$、$[HER_3]^+$、$[ER_4]^+$,E、X 和 R 如以上所定义。

[0039] 将铬源和改性剂结合还可得到下列组分的混合物:

[0040] -Cr- 盐和 $[H_4E]X$、$[H_3ER]X$、$[H_2ER_2]X$、$[HER_3]X$、$[ER_4]X$,

[0041] -Cr- 盐和无水氢卤酸(特别是氢氯酸)与 H_3E、H_2ER、HER_2 或 R_3E,

[0042] -Cr- 盐和 RX(例如苯甲酰氯)与 H_3E、H_2ER、HER_2 或 R_3E。

[0043] 在一种可选择方案中,本发明提供了这样一种催化剂组合物,其包含:

[0044] (a’)一种含卤素的铬化合物;

[0045] (b) 一种结构通式为 $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ 的配体;

[0046] 其中 R_1、R_2、R_3、R_4 和 R_5 独立地选自卤素、胺、三甲基甲硅烷基、C_1-C_{10} 烷基、芳基和被取代的芳基;

[0047] (c’)一种含游离胺基的改性剂;以及

[0048] (d) 一种活化剂或助催化剂。

[0049] 优选地该含游离胺基的改性剂选自脂族或芳香族的伯胺、仲胺或叔胺。一种优选的脂族胺为异丙胺。

[0050] 所述活化剂或助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三氯化乙基铝、氯化二乙基铝、二氯化乙基铝、甲基铝氧烷 (MAO) 或其混合物。

[0051] 在一种实施方案中,配体 /Cr 的摩尔比为 0.5 至 50、优选 0.8 至 2.0。

[0052] Al/Cr 的摩尔比优选为 1 : 1 至 1000 : 1,优选 10 : 1 至 200 : 1。

[0053] 改性剂 /Cr 的摩尔比优选为 0.01 至 100,优选 1 至 20。

[0054] 在另一种实施方案中,Cr/ 卤化物的摩尔比为 1 : 1 至 1 : 20。

[0055] 对于本领域技术人员而言明显的是,用于提供催化剂组合物的组分或多或少地被看作是起始原料,但当将组分混合时其可发生转化以形成催化剂组合物。在这点上,本发明的催化剂组合物也可示例性地通过结合第一种实施方案的至少组分 (a)、(b)、(c) 和 (d),以及结合第二种方案的至少组分 (a’)、(b)、(c’)和 (d) 而获得。

[0056] 第二个目的通过这样一种用于乙烯低聚的方法实现,该方法包含将本发明的催化剂组合物加入到反应器中的气相乙烯中并进行低聚。

[0057] 优选地低聚在 1 至 200 巴、优选 10 至 50 巴压力下进行。

[0058] 还优选低聚在 10 至 200℃、优选 20 至 100℃温度下进行。

[0059] 最后,平均停留时间优选为 10 分钟至 20 小时,优选 1 至 4 小时。

[0060] 出人意料的是,发现:在第一种实施方案中,将有机或无机卤化物引入到催化剂体系中的改性剂,能够很大程度上提高催化剂组合物的总体性能。这大概是由于 Cr-/PNPNH- 配体 / 活化剂 - 催化剂与含卤素改性剂之间反应形成全新的催化中心而实现的。

[0061] 在本发明的一种可选择实施方案中,一种含卤素的铬源(例如 $CrCl_3(THF)_3$ 或 $CrCl_3$)可与一种游离胺(优选为脂族胺如异丙胺)结合。这种结合构成一种“原位

(in-situ)”氯化烷基铵组分并且因此大致等同于第一种实施方案中的催化剂组合物。

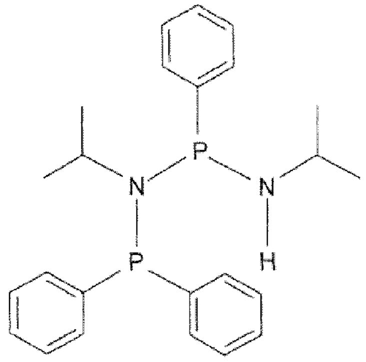
[0062] 除了增大工艺条件的可操作范围外，本发明还提供了催化剂体系活性的更大的灵活性，从而根据需要影响方法产率。在保持极高水平的 1- 己烯选择性的同时，只要工艺过程中的排热和混合率允许，均可提高方法产率。相反地，如果排热很关键时，可调节催化剂体系的总体活性以避免潜在的失控情况。

[0063] 现有技术中的方法通过简单地将总催化剂浓度降低到极低的水平来做到这些。但是，这需要加入大量的助催化剂 / 活化剂（例如MAO），因为活化剂也可充当微量催化剂毒物或致失活杂质的清除剂，而这些毒物或杂质在真实工艺过程中几乎无法避免会大量存在。

[0064] 本发明通过对催化剂组合物提供宽范围的灵活性而避免了这些折衷和限制，从而在由体系的化学性质所限定的范围内通过任何所需的工艺温度水平，控制方法产率、放热和选择性。这种灵活性通过催化剂浓度水平实现，而在工业环境中可很容易地操纵和控制催化剂浓度水平。

[0065] 活性催化剂通过将铬源和配体在合适溶剂（优选甲苯、1- 己烯或环己烷）中结合来制备，从而使铬浓度为 0.001 至 100mmol/l、优选 0.1 至 10mmol/l 之间且配体 /Cr- 比为 0.5 至 50mol/mol、优选 0.8 至 20mol/mol 之间。一种优选配体结构的一个实例如下所示且自此称为 PNPNH 配体。

[0066]



[0067] 助催化剂优选为三乙基铝，或三乙基铝和 MAO 的任意混合物；将其以甲苯溶液的形式加入，以使得 Al/Cr- 比在 1 至 1000mol/mol 之间。优选的 Al/Cr- 比为 10 至 200mol/mol。

[0068] 加入改性剂以使得改性剂 /Cr- 比为 0.01 至 100mol/mol，优选为 1 至 20mol/mol。

[0069] 溶剂甲苯可被其它溶剂或溶剂混合物代替，如除甲苯外的芳香族烃（苯、乙苯、异丙基苯、二甲苯、三甲苯等）、脂族烃（直链的以及环状的，例如己烷、辛烷、环己烷）、直链烯烃如己烯、庚烯、辛烯等，或醚类，例如乙醚或四氢呋喃。最优选的为 1- 己烯，因为这也是该方法的产物，并且使用它作为溶剂是有利的（因为这极大地简化该方法的分离单元）。此外，乙烯在 1- 己烯中的溶解度甚至高于在甲苯中的。

[0070] 然后将催化剂溶液加入到合适的压力反应器中处于 1 至 200 巴（优选为 10 至 80 巴）之间压力下的干燥气相乙烯中。反应器可为任何适于提供气相与液相之间的足够接触的反应器类型，如泡罩塔反应器、搅拌釜反应器、带有固定或分散的乙烯喷射的流动反应器等等。所选反应器构型的主要作用是保证足够快的气液传质，以避免相转移限制，尤其是在由高活性催化剂组合物达到的高转化率的情况下。

[0071] 优选反应温度为 10 至 200℃之间，最优选反应温度为 20 至 100℃。对平均停留时间和停留时间分布（连续法情况下）选择以在高选择性下达到足够的转化率。典型的平均停留时间为 10 分钟至 20 小时之间（取决于温度和压力）。优选范围为 1 至 4 小时。

[0072] 概括而言，本发明具有以下优点：1- 己烯的生产具有高周转率和高选择性；高再现性，即催化剂体系在工艺条件下对来自杂质的干扰和波动具有稳定性；选择性生产 1- 己烯；没有不想要的副产物；昂贵的助催化剂（如 MAO）完全地或很大程度上被较便宜的物质所代替，优选被三乙基铝代替；由于其化学结构的相对较抽象定义（MAO）而易于品质不稳定的助催化剂，部分或完全地被定义明确的化学物质（三乙基铝）代替；没有宽的 LAO 产物分布；极好地抑制了聚合物生成；反应条件温和，因而工业规模装置的投资成本低，而且能量和操作成本低；允许相对简单、易做的工艺设计；极高的 C6 选择性使得无需在分离系列（train）中实施另外的纯化步骤即具有高的产物纯度；容易得到的、廉价的铬源；催化剂体系可容易地精细调节以满足由工业环境所限定的边界条件；可能的操作条件的变化范围宽；容易根据需求的变化优化活性和选择性；以及催化剂的制备简单且价廉。

[0073] 本发明的目的主要在于改进催化剂的活性，同时保持现有技术中已知的高选择性 / 产率。另外，还发现：优选地，当加入改性剂时，许多壳容易得到且价廉的 Cr 前体的性能可得到改进。对于 $Cr(acac)_3$ 尤其如此。使用带配体的 $Cr(acac)_3$ 形成了具有几乎无限的贮存期限的实际物理溶液（real physical solution）（无浓度梯度）。

[0074] 现在以下实施例部分中参照附图对本发明的其它优点和特征予以示例说明，其中图 1-7 示例说明了在实施例 3 至 9 的实验中乙烯随时间的消耗量。

[0075] 实施例 1：采用 $CrCl_3(THF)_3$/PNPNH/TEA/$[PPh_4]Cl$ 和 $[NEt_4]Cl \cdot H_2O$- 催化剂体系的乙烯三聚

[0076] 将一个装有汲取管、温度计套管、气体夹带搅拌器（gas entrainment stirrer）、冷却旋管以及温度、压力和搅拌器速率控制单元的 300ml 压力反应器，使用干燥氩气进行惰性化（inertization）。等压的乙烯供应由天平上的铝加压气瓶维持，以借助于计算机数据采集系统监测乙烯随时间的消耗量。

[0077] 在进行实验之前，将反应器在减压下加热至 100℃数小时以消除微量的水、氧气和氧化杂质。

[0078] 为了进行催化剂制备，在惰性气氛下称取合适量的 PNPNH- 配体（61.4mg $(Ph)_2$P-N(iPr)-P(Ph)-N(iPr)-H，Ph ＝苯基，iPr ＝异丙基）、铬前体（$CrCl_3(THF)_3$，37.5mg）和改性剂氯化四苯基鏻（$P(Ph)_4Cl$，37.7mg）并投入到 Schlenk 管中。加入 100ml 的无水甲苯，并将溶液通过磁力搅拌器搅拌。在溶解 Cr- 化合物和配体后，加入所需量的 1.9mol/l 的 TEA 的甲苯溶液（3.7ml）。随即将溶液转移到反应器中，开始反应。

[0079] 所选的体积和质量对应于：铬浓度为 1mmol/l，配体与铬的比为 1.5mol/mol，Al/Cr- 比为 70mol/mol 且 $P(Ph)_4Cl$/Cr- 比为 1.0mol/mol。

[0080] 按照该步骤，在不同的压力和温度下进行一系列的三聚反应。此外，对于第二个实验系列，改性剂 $[PPh_4]Cl$ 用氯化四乙铵一水合物 $[NEt_4]Cl \cdot H_2O$（18.5mg）替代。

[0081] 在停留时间之后，液相中的反应通过将液态投入料（inventory）借助于乙烯压力转移到装有约 100ml 水的玻璃容器中而终止。实验的物料平衡分别通过气体和液体产物的定量和 GC-FID 分析来测定，并随后与乙烯消耗数据做比较。

[0082] 基于这些测量数据，确定总体产率和选择性。

[0083] 出人意料的是，观察到极高的 1- 己烯产率，仅带有微量的 1- 丁烯、1- 辛烯、1- 癸烯和 1- 十二烯。在处于清楚且明确限定的条件下的重复性实验中，未观察到可察觉的聚合物生成。结果总结在表 1 中。

[0084] 表 1：

[0085] 采用 $CrCl_3(THF)_3$/PNPNH/TEA/$[PPh_4]Cl$ 和 $[NEt_4]Cl\cdot H_2O$- 催化剂体系的乙烯三聚试验的结果

[0086]

温度 °C	压力 bar	停留时间 min	改性剂 / Cr mol/mol	产物 g	C4- 产率 wt.-%	C6- 产率 wt.%	C10- 产率 wt.-%	1-C6 在C6中的 wt.%
80	30	120	0	17.0	4.8	87.2	3.6	98.0
65	30	120	0	40.4	4.5	91.1	3.3	99.4
80	30	120	$[PPh_4]Cl/Cr = 1$	36.5	4.5	88.0	1.2	97.9
80	50	60	$[PPh_4]Cl/Cr = 1$	41.0	7.5	88.3	1.1	97.7
65	50	90	$[PPh_4]Cl/Cr = 1$	53.7	4.8	90.3	3.0	98.5
65	30	120	$[PPh_4]Cl/Cr = 1$	42.9	4.4	90.2	3.9	98.3
50 [1]	30	120	$[PPh_4]Cl/Cr = 1$	55.4	1.7	94.0	4.0	99.4
80 [2]	50	90	$[NEt_4]Cl/Cr = 1$	50.3	4.6	88.1	3.6	98.0
65	30	90	$[NEt_4]Cl/Cr = 1$	48.9	4.3	92.0	0.2	99.2
80	50	90	$[NEt_4]Cl/Cr = 5$	42.6	5.4	88.0	3.8	98.5

[0087] [1] 配体 /Cr ＝ 1.75，Al/Cr ＝ 25 [2] 首先将改性剂加入 TEA

[0088] 实施例 2：采用 $Cr(acac)_3$/PNPNH/ 改性剂 /TEA 的乙烯三聚

[0089] 按照实施例 1 中所述实验步骤，催化剂由 72mg 的 PNPNH- 配体、0.1mmol $Cr(acac)_3$、0.3mmol 的多种含卤化物的改性剂以及 1.3ml 的 1.9M TEA 的甲苯溶液制备。然后在 50℃和 30 巴下进行催化测试。结果与一个无改性剂以 $CrCl_3(THF)_3$ 作为铬源的实验比较示于表 2 中。

[0090] 表 2：

[0091] 采用 $Cr(acac)_3$/PNPNH/TEA/ 改性剂的乙烯三聚试验的结果。

[0092]

温度 °C	压力 bar	停留时间 min	改性剂	产物 g	C4-产率 wt.-%	C6-产率 wt.%	C10-产率 wt.-%	1-C6 在 C6 中的 wt.%
50[1]	30	120	-	55.2	2.0	92.7	5.0	99.5
50	30	40	$[PPh_4]Cl$	87.8	1.2	93.0	5.3	99.5
50	30	40	$[PPh_4]Br$	70.4	0.9	95.0	3.6	99.6
50	30	40	$[PPh_4]I$	15.2	1.4	96.2	1.7	99.0
50	30	60	$[P(n\text{-}Bu)_3$(十四烷基)]Cl	86.2	1.6	92.8	5.1	99.0
50	30	60	$[NPr_4]Cl$	58.3	2.2	91.7	5.5	99.2
50	30	60	$[NEt_4]Br$	60.3	1.1	94.8	3.6	99.1
50	30	60	$[P(n\text{-}Bu)_4]Br$	56.9	1.2	93.9	4.1	99.1
50	30	60	$[N(n\text{-}Bu)_4]Br$	64.5	1.2	93.8	4.0	99.1

[0093]　[1]$CrCl_3(THF)_3$ 作为铬源

[0094]　实施例 3 :采用 $Cr(acac)_3$/PNPNH/TEA/$[N(nBu)_4]Cl$- 催化剂体系的乙烯三聚

[0095]　此实施例示出了乙酰丙酮铬 (III)/PNPNH/TEA- 催化剂体系的总体性能可如何通过改性剂氯化四正丁基铵得以极大的提高。乙酰丙酮铬 (III)(缩写为 $Cr(acac)_3$) 的使用由于其易得且价低而格外受青睐。此外,该铬源易溶于甲苯,从而避免了在催化剂制备时处理前体 - 浆液的必要。

[0096]　按照实施例 1 中所述实验步骤,催化剂由 69mg PNPNH- 配体、0.1mmol $Cr(acac)_3$、0.3mmol$[N(nBu)_4]Cl$ 和 3ml 1.9M 的 TEA 的甲苯溶液制备。然后在 55℃和 30 巴下进行催化测试。结果与一个无改性剂的对照实验比较示于图 1 中。GC 分析表明图 1 中的乙烯消耗曲线可直接地转化成 1- 己烯的生产曲线,因为动力学相转移限制被仔细地消除,达到了极高的 C6- 选择性 (＞ 92wt. %) 并且在总的 C6- 部分中 1- 己烯选择性超过 98wt. %。

[0097]　实施例 4 :在环己烷中的改性剂 $[H_3N(iPr)]Cl$、$[HN(Et)_3]Cl$ 和 $[N(nBu)_4]Cl$ 的影响

[0098]　本实施例表明以环己烷为溶剂,使用改性剂异丙基胺盐酸盐、三乙胺盐酸盐和氯化四正丁基铵,可如何以高活性和高选择性生产 1- 己烯。催化测试仍然按照实施例 1 中的实验步骤进行,除了溶剂甲苯被干燥环己烷所替代。催化剂由 69mg PNPNH- 配体、0.1mmol $Cr(acac)_3$、0.3mmol 改性剂和 3ml1.3M 的 TEA 的庚烷溶液制备。反应条件选择为 T ＝ 55℃且 p ＝ 30 巴。

[0099]　GC 分析表明 C6- 选择性＞ 92wt. %并且在总的 C6- 部分中 1- 己烯选择性超过 98wt. %。图 2 显示催化活性可有利地通过合适地选择改性剂来调节至所需的水平。

[0100]　实施例 5 :在甲苯中的改性剂 $[H_3N(iPr)]Cl$ 的影响

[0101]　作为实施例 4 的一种可替换方案,1- 己烯也可在异丙基胺盐酸盐存在下、采用甲苯作为溶剂、通过一种高活性催化剂而高选择性地生产。在此实验中,将 69mg PNPNH- 配体、0.1mmol $CrCl_3(THF)_3$、0.1mmol$[H_3N(iPr)]Cl$ 和 1.5ml1.9M 的 TEA 的甲苯溶液溶解于 100ml 无水甲苯中。在混合催化剂溶液后,反应在 50℃和 30 巴下立即开始。为检测再现性和一致性,采用 0.05mmol$[H_3N(iPr)]Cl$ 和恒定的配体 /Cr- 比、TEA/Cr- 比和改性剂 /Cr- 比重复

该实验。图3示出将总催化剂浓度减少一半导致相对于所用催化剂绝对量而言的更高的活性。这也被乙烯消耗曲线2证实，该曲线示出比曲线1的一半更高的消耗水平。

[0102] GC分析再次清楚地表明，乙烯消耗曲线可直接转换成1-己烯产物形成曲线。在所有情况下C6-选择性大于92wt.%，而在总的C6-部分中1-己烯选择性超过99wt.%。

[0103] 实施例6：改性剂异丙胺与$CrCl_3(THF)_3$结合的影响

[0104] 如上文所提及，本发明的有利效果也可由将含卤化物的铬源(如$CrCl_3(THF)_3$)和游离胺(如异丙胺)结合带来。在此实施例中，将69mgPNPNH-配体与0.1mmol $CrCl_3(THF)_3$、0.2mmol异丙胺和1.5ml1.9M的TEA在100ml无水甲苯中的溶液混合。反应随即在50℃(等温)和30巴乙烯压力下开始。1-己烯生成的动力学——由相关的乙烯消耗量示出——示于图4中。GC分析表明C6-选择性超过93wt.%，而在总的C6-部分中1-己烯选择性超过99wt.%。

[0105] 实施例7：改性剂$[PPh_4]Cl$与铬源乙酰丙酮铬(III)结合的影响

[0106] 由于乙酰丙酮铬(III)是一种特别有利的铬源，因此已致力于采用这种铬前体在多种工艺条件下进行催化测试。在此实施例中，将69mgPNPNH-配体与0.1mmol $Cr(acac)_3$、0.4mmol$[PPh_4]Cl$、3ml1.9M的TEA在甲苯中的溶液和100ml无水甲苯混合。如之前的实施例中所述，反应开始。在30巴乙烯压力下、多种温度下进行了多次测试。70和80℃的示例性结果示于图5中。虽然由于部分热失活使得80℃下的总活性稍低于70℃下的，但1-己烯选择性在两种情况下仍然很优异。由GC测量的选择性数据与之前的实施例中的相同。

[0107] 实施例8：在多种溶剂：环己烷、1-己烯和甲苯中的改性剂异丙基铵盐酸盐与乙酰丙酮铬(III)的影响

[0108] 此实施例例证了最优选溶剂1-己烯的使用。1-己烯不仅作为溶剂是有利的，因为其与产物相同，而且其还确保高活性和高选择性，如图6所示。1-己烯连同环己烷，作为溶剂的效果甚至超过了甲苯。对此实验系列，将69mg PNPNH-配体与0.1mmol $Cr(acac)_3$、0.3mmol$[H_3N(iPr)]Cl$和3.9mmol TEA在100ml各溶剂中混合。温度为55℃且乙烯压力选择为30巴。GC分析显示出与之前的实施例中同样优异的总体1-己烯选择性。

[0109] 实施例9：改性剂HCl的影响

[0110] 本实施例表明，出人意料地，甚至无水氢氯酸也适合作为PNPNH-配体/Cr/TEA体系的改性剂。在此实验系列中，将69mg PNPNH-配体、0.1mmol $Cr(acac)_3$、0.3mmol HCl和3ml1.9M TEA的甲苯溶液与100ml无水甲苯混合。所述HCl以1M的乙醚溶液形式加入。反应条件为55℃和30巴。图7示出该催化剂体系的活性取决于催化剂体系的组分的制备顺序，但可以容易地达到在上述实施例中测到的活性数据。如实施例1-8中的情况一样，再次获得极高的1-己烯选择性。

[0111] 在上述说明书、权利要求书和附图中所公开的特征，单独地及以其任意组合，对于以其多种形式实现本发明都是重要的。

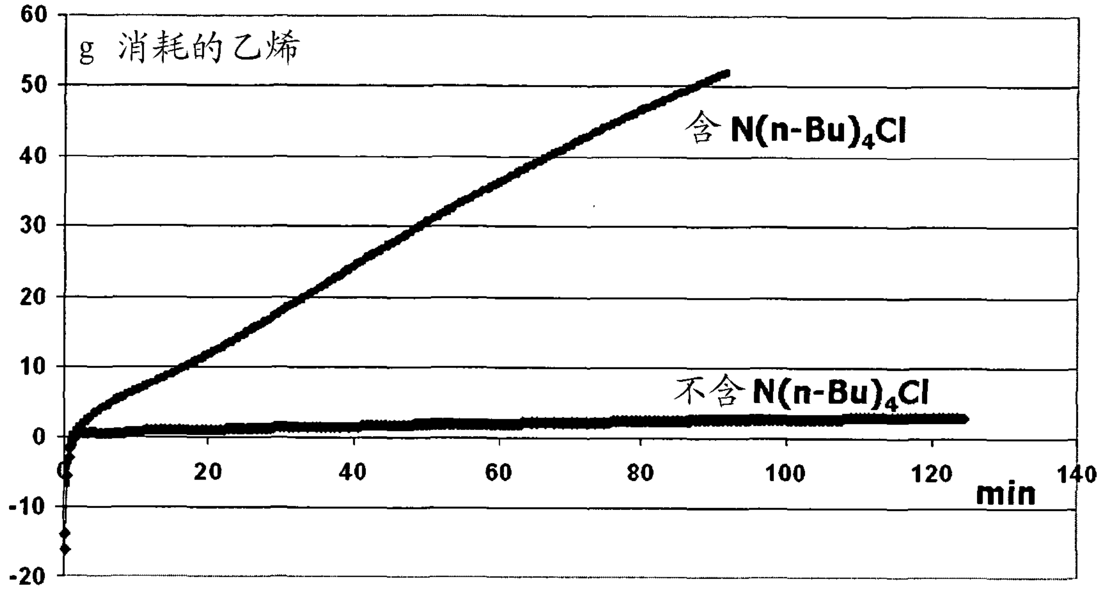

g 消耗的乙烯
60
50
40
30
20
10
0
-10
-20
20
40
60
80
100
120
140
min
含 N(n-Bu)4Cl
不含 N(n-Bu)4Cl

图 1

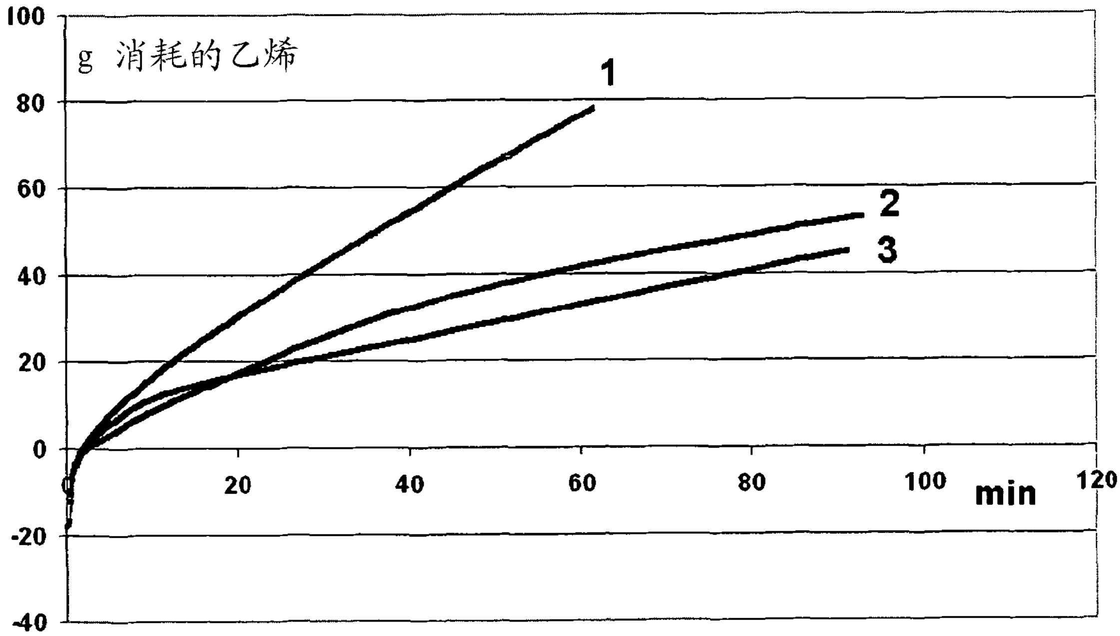

g 消耗的乙烯
100
80
60
40
20
0
-20
-40
20
40
60
80
100
120
min
1
2
3

图 2

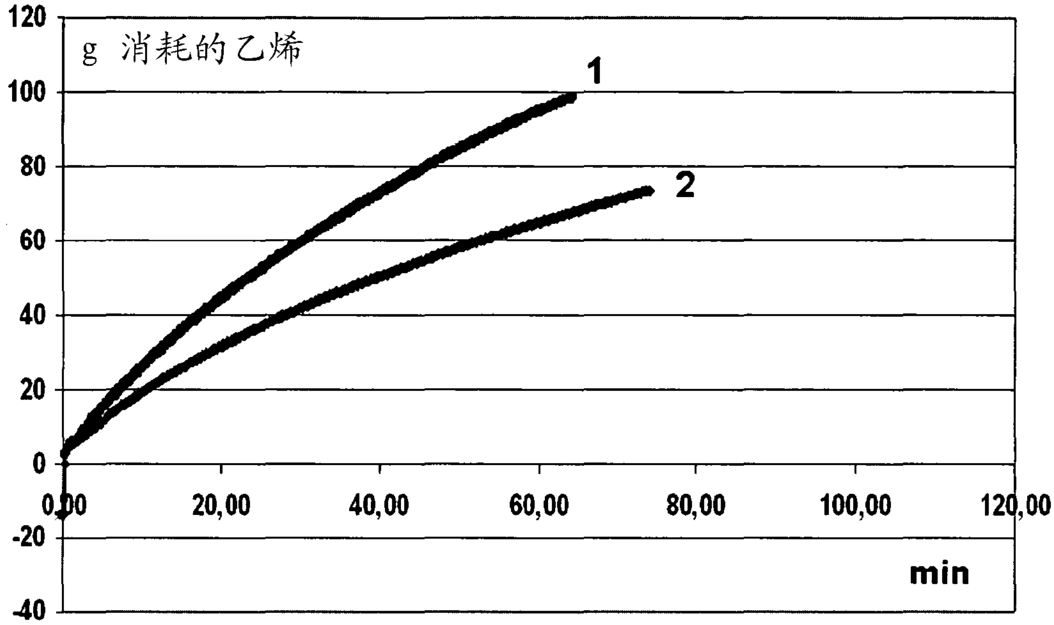

120
100
80
60
40
20
0
-20
-40
g 消耗的乙烯
1
2
0,00
20,00
40,00
60,00
80,00
100,00
120,00
min

图 3

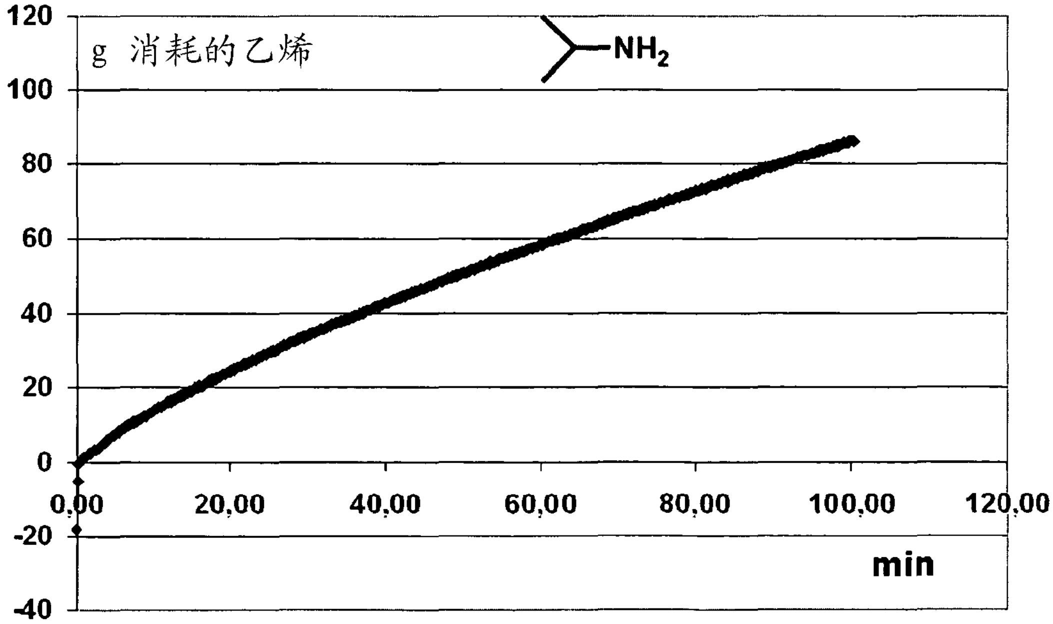

120
100
80
60
40
20
0
-20
-40
g 消耗的乙烯
NH2
0,00
20,00
40,00
60,00
80,00
100,00
120,00
min

图 4

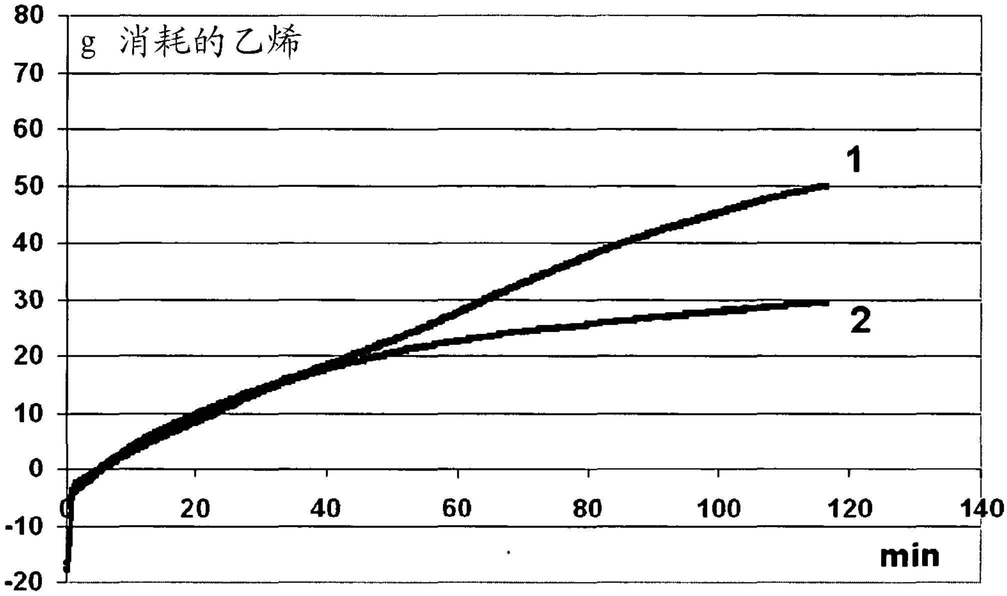

g 消耗的乙烯
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
-20
0
20
40
60
80
100
120
140
min
1
2

图 5

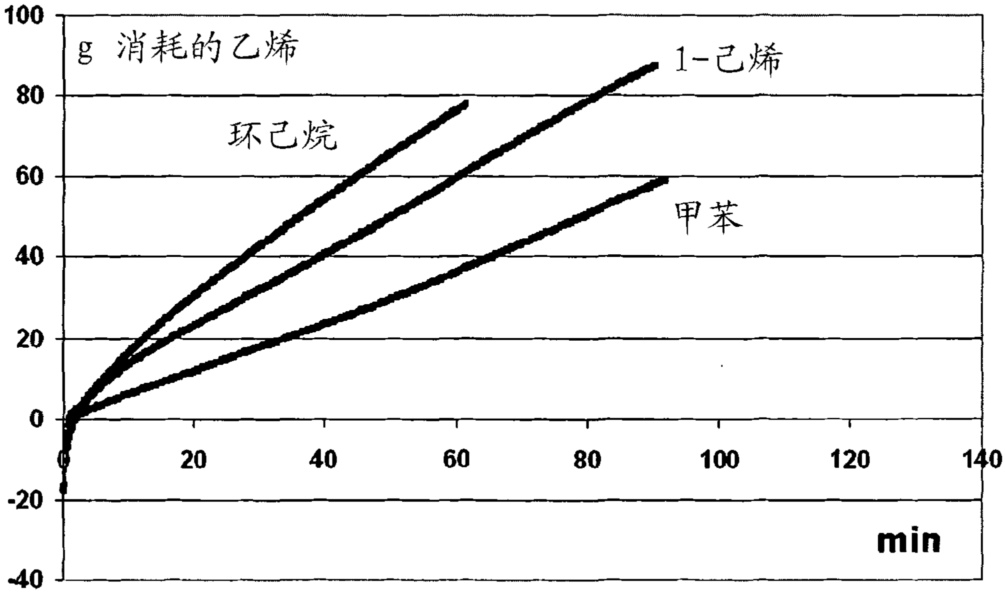

g 消耗的乙烯
100
80
60
40
20
0
-20
-40
0
20
40
60
80
100
120
140
min
1-己烯
环己烷
甲苯

图 6

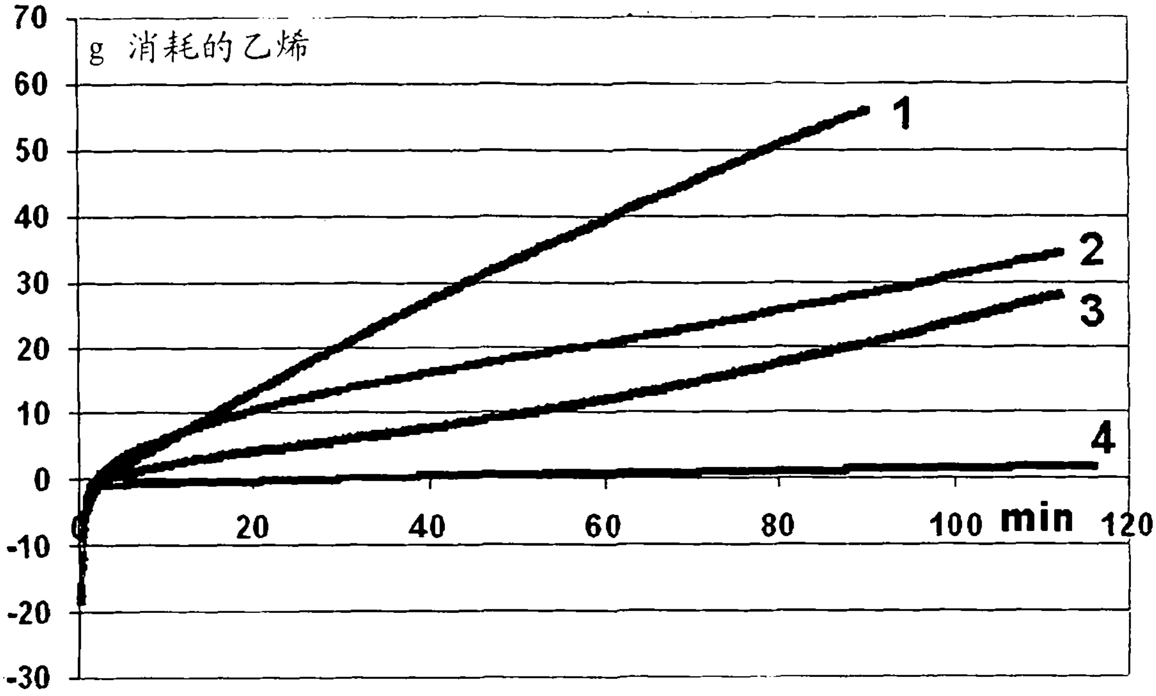


图 7