

公告本

發明專利說明書

98年2月3日修正
補充頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 9712320 } B01J 31/34 (2006.01)
 ※申請日期： 97.06.20 ※IPC 分類： B01J 31/12 (2006.01)
 B01J 31/14 (2006.01)
 C07C 2/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於乙烯之二、三及/或四聚的觸媒組合物及方法 / CATALYST
 COMPOSITION AND PROCESS FOR DI-, TRI- AND/OR
 TETRAMERIZATION OF ETHYLENE

二、申請人：(共2人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章)

1. 林德股份有限公司 / LINDE AG
2. 沙地基本工業公司 / SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION

 指定 為應受送達人

代表人：(中文/英文)(簽章)

1. 雷能 卡思克 / RAINER KASSECKERT
2. 阿布杜拉.沙力.艾勒威 / ABDULLAH SALEH AL-ALWEET

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 德國慕尼黑 80807 里奧波德斯 252 號 / Leopoldstr. 252 80807
Munchen Germany
2. 沙烏地阿拉伯利雅德 11422 郵政信箱 5101 / P.O. Box 5101, 11422,
Riyadh, Kingdom of Saudi Arabia

國籍：(中文/英文) 1.德國 / DE 2. 沙烏地阿拉伯 / SA

三、發明人：(共13人)

姓名：(中文/英文)

1. 彼得 瑪提亞斯 夫里茲 / PETER MATTHIAS FRITZ
2. 海因茲 布爾德 / HEINZ BOLT
3. 安妮娜 霍爾 / ANINA WOHL

98年7月3日修正替換頁

4. 泛夫甘 穆勒 / WOLFGANG MULLER
5. 佛羅里安 溫可勒 / FLORIAN WINKLER
6. 安東 威廉霍夫 / ANTON WELLENHOFER
7. 武威 羅珊多爾 / UWE ROSENTHAL
8. 波爾德 H 穆爾 / BERND H. MULLER
9. 馬可 哈波克 / MARKO HAPKE
10. 諾曼 表來客 / NORMEN PEULECKE
11. 穆罕默德 哈珊 阿海茲密 / MOHAMMED HASSAN AL-HAZMI
12. 福格 歐 阿里葉夫 / VUGAR O. ALIYEV
13. 福阿德 穆罕默德摩沙 / FUAD MOHAMMED MOSA

國 籍：(中文/英文) 1. 德國 / DE 2. 德國 / DE 3. 德國 / DE
 4. 德國 / DE 5. 德國 / DE 6. 德國 / DE
 7. 德國 / DE 8. 德國 / DE 9. 德國 / DE
 10. 德國 / DE 11. 沙烏地阿拉伯 / SA
 12. 亞賽拜然 / AZ 13. 沙烏地阿拉伯 / SA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構/EP；2007/7/11；07013543.9

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於用於乙烯之二、三及/或四聚的觸媒組合物及方法，其中該觸媒組合物包含：

鉻化合物；具通式(A) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ 或 (B) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7$ 之配體，或(A)及(B)之任何環狀衍生物(其中 PNP-單元或 PNP-單元之 P 或 N 原子之至少一個為一環系統之成員，該環系統係從構造(A)或(B)的一個或多個成分化合物藉由取代而形成)；以及助觸媒或活化劑。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a catalyst composition and a process for di-, tri- and/or tetramerization of ethylene, wherein the catalyst composition comprises a chromium compound, a ligand of the general structure (A) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ or (B) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7$, or any cyclic derivatives of (A) and (B), wherein at least one of the P or N atoms of the PNP-unit or PNP- unit is member of a ring system, the ring system being formed from one or more constituent compounds of structures (A) or (B) by substitution and a co-catalyst or activator.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(A) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$

(B) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7,$

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於乙烯之二、三及/或四聚的觸媒組合物及方法。

【先前技術】

製造直鏈狀 α -烯烴(LAOs, Linear alpha olefins)，包括共單體級 1-己烯及 1-辛烯之現有方法係依存於乙烯之寡聚。此等方法之共通點為產物分布於鏈長 4、6、8 等之乙烯寡聚物。此係由於受到競爭性鏈增長-及取代反應步驟廣泛控制之化學機制，而導致舒爾茨-弗洛里(Schulz-Flory)或卜瓦松(Poisson)產物分布。

從行銷觀點而言，此種產物分布使全範圍 α -烯烴製造商面臨難以克服的挑戰。其理由為其所供應的各市場區塊在市場大小及成長性、地理位置及歧異化等方面顯現極為不同的屬性。既然在特定經濟區產物範圍之某部分可能具有高度需求，而產物之其他部分可能完全沒有銷路或只有邊際利基，因此製造商難以適應市場需要。現今，最高價值之 LAO 產物為使用於聚合體工業之共單體級 1-己烯，同時 1-辛烯需求亦以可觀之速率成長。

因此，最具經濟價值之 LAOs，亦即共單體級 1-己烯及 1-辛烯之專門生產，呈現高度之需求。為達到對於高 C6-及/或 C8-選擇性之需求，已開發出新穎方法。唯一已知之選擇性 C6-商業化製程已被 Chevron Phillips 公司採行，參

考例如 J.T. Dixon、M.J. Green、F.M. Hess、D.H. Morgan 之綜合評論：「選擇性乙烯三聚之進展—關鍵性之綜論」，*Journal of Organometallic Chemistry* 689 (2004) 3641-3668。

再者，Sasol 所申請之專利申請案(WO 93/053891 A1)，揭示以鉻系選擇性乙烯-三聚觸媒系統，典型地為 CrCl_3 (雙-(2-二苯基膦基-乙基)胺)/MAO(甲基鋁氧烷)型。又，亦揭示各種配體構造(例如，雙(2-二乙基膦基-乙基)-胺、五甲基二伸乙基三胺等)。然而，所有此等錯合物產生可觀量之不期望之副產物，諸如 1-己烯以外之 LAOs 及聚乙烯。

大量科學及專利文獻記載與以基本 PNP 構造為特徵之配體(例如雙(二苯基膦基)胺-配體)錯合之鉻系金屬有機錯合物 (D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, C. Hu, U. Englert, J.T. Dixon, C. Grove, ” 做為乙烯三聚之觸媒之新穎 Cr-PNP 錯合物” ,*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, ” 具有大體積二膦基胺配體之高選擇性鉻系乙烯三聚觸媒” ,*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, ” 使用經極性取代之二膦基胺配體之乙烯三聚及四聚觸媒” ,*Chem. Commun.*, 2005, 622-624 ; A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, ” 乙烯之三及四聚之觸媒系統中陽離子性鉻(II)之分離” ,*Organometallics*

2006, 25, 715-718; T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, " 使用鉻-二膦觸媒之乙烯三聚反應之機制研究：涉及金屬環狀中間體之機制之實驗證據" , J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 1304-1305 ; S. J. Schofer, M. D. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, " 基於鉻與具有鄰-甲氧基芳基或鄰-甲硫基取代基之氮-橋聯二膦配體的錯合物之乙烯三聚觸媒：明確界定之觸媒前驅物及機制之探討" , Organometallics 2006, 25, 2743-2749 ; S. J. Schofer, M. D. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, " 催化式乙烯三聚之鉻-二膦系統：鉻與具有鄰-甲氧基芳基取代基之氮-橋聯二膦配體之錯合物的合成及構造研究" , Organometallics 2006, 25, 2733-2742 ; P. R. Elowe, C. McCann, P. G. Pringle, S. K. Spitzmesser, J. E. Bercaw, " 用於經鉻-催化的乙烯三聚及四聚之氮-連結二膦配體，其中醚附接於該氮" , Organometallics 2006, 25, 5255-5260 ; WO 2004/056578, WO 2004/056479, EP 02 794 480.0, EP 02 794 479.2 ; 或 SNS-構造(D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Z. Slavin, " 使用 Cr-PNP 及 Cr-SNS 錯合物之乙烯三聚：配體構造、金屬氧化態及活化劑在催化上之角色的作用" , Organometallics 2006, 25, 3605-3610 ; A. Jabri, C. Temple, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, " 金屬氧化態在用於乙烯三聚之 SNS-Cr 觸媒中之角色：二及三價陽離子性中間體之分離" , J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 9238-9247; C.

Temple, A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "Cr-氧化態在做為選擇性乙烯三聚之{Cr(SNS)}觸媒之問題：未預料到之再氧化途徑"，*Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7050-7053)之使用，做為乙烯之三聚及四聚。過量之 MAO 最常被使用做為活化劑/助觸媒。

然而大部分公開之研究係依賴 Cr-PNP 錯合物，某些加入其他配體，例如具通式(R1)(R2)P-X-P(R3)(R4)(式中 X 為二價有機架橋基)者，參考 WO 2005/039758 A1，或加入完全不同之錯合物，諸如二茂鈦(titanocenes)(H. Hagen, W.P. Kretschmer, F.R. van Buren, B. Hessen, D.A. van Oeffelen,"選擇性乙烯三聚：對 PE 形成之機制及降低之研究"，*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 248 (2006) 237-247)。無論任何一種情況，主要考量通常均為選擇性及聚乙烯形成之極小化。

目前在科學及專利文獻中所揭示之乙烯三聚及四聚觸媒及方法通常具有一個或多個下列缺點：

· 對期望產物 1-己烯及/或 1-辛烯之選擇性低(亦即來自副反應管道之不期望副產物高)。

· 產物之純度有限，亦即在特定 C6-或 C8-部份之選擇性低(異構物化、分枝烯烴形成等)。

· 形成蠟，亦即形成重質、長鏈、高碳數產物。

· 形成聚合物(聚乙烯，分枝及/或交聯 PE)，而導致可觀的產物產率損失及設備之積垢。

· 不佳的轉化率/觸媒活性，導致每公斤產物之成本提

高。

- 觸媒或配體成本高。

- 配體合成困難，導致低可利用性及高觸媒成本。

- 觸媒性能(在活性及選擇性二方面)對微量雜質敏感(觸媒損失/毒害)。

- 觸媒成份在技術環境(觸媒錯合物合成、預聚合、惰性化、觸媒或配體回收)中的操作困難。

- 嚴苛的反應條件，亦即高溫度及壓力，導致高投資、維護及能量成本。

- 高助觸媒/活化劑成本及/或消耗量

- 對助觸媒品質改變敏感；通常發生在必須使用較大量不明確的化合物(例如某些 MAO-種類)做為活化劑的情況。

【發明內容】

本發明的目的為提供一種能克服先前技術中缺點之用於乙烯之選擇性二、三及/或四聚之觸媒組合物及方法。尤其，不論製程條件為何，均可達到較高選擇性，而避免相當量之蠟及聚合物的形成。再者，本觸媒組合物對於技術製程而言亦能提供足夠高之活性轉換頻率。

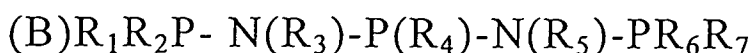
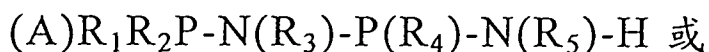
易言之，可避免先前技術製程中 LAO(直鏈狀 α -烯烴)產物的寬廣範圍，且允許較佳、經濟上最期望之產物 1-己烯之選擇性生產。視助觸媒性質及反應條件，亦可分別提供例如 1-丁烯與 1-己烯，及 1-己烯與 1-辛烯之共生產。

本目的係藉由提供一種觸媒組合物而達成，該觸媒組

合物包含：

(a) 銻化合物；

(b) 具通式

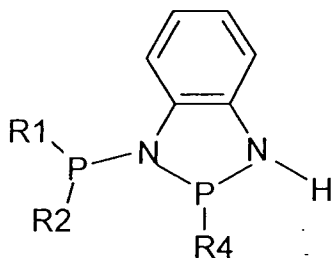
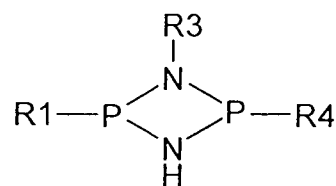
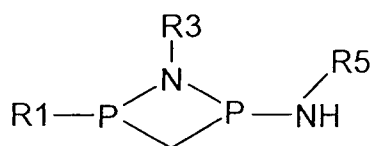


(其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 各自獨立，選自鹵素、胺基、三甲基矽烷基、 C_1 - C_{10} -烷基、芳基及經取代之芳基)之配體，或(A)及(B)之任何環狀衍生物(其中 PNP-單元或 PNP-單元之 P 或 N 原子之至少一個為一環系統之成員，該環系統係從構造(A)或(B)的一個或多個成分化合物藉由取代而形成)；以及

(c) 活化劑或助觸媒。

如眾所周知，任何(A)及(B)的環狀衍生物可被利用做為配體，其中 PNP-單元(構造(A))或 PNP-單元(構造(B))之 P 或 N 原子之至少一個為環成員，該環係由構造(A)或(B)的一個或多個成分化合物藉由取代而形成，亦即形式上從每一成分化合物減去 R_1 - R_7 (如定義)中之二個完整基團或 H，來自 R_1 - R_7 (如定義)中二基團之各個的一個原子，或者 R_1 - R_7 (如定義)中之一個完整基團或 H 及來自 R_1 - R_7 (如定義)中另一基團的一個原子，且每一成分化合物可藉由一個共價鍵形式上接合成所謂的共價不飽和位點，以於該給定位點提供與初始存在之價數相同的價數。

適合之(A)及(B)之環狀衍生物可為下列者：

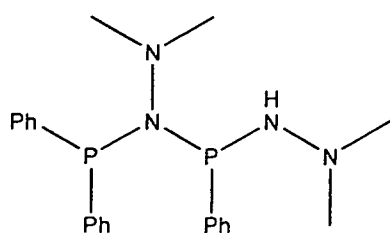
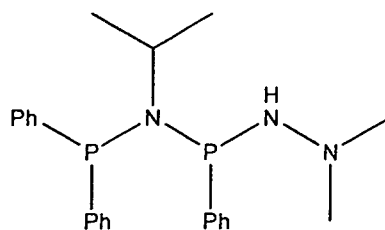
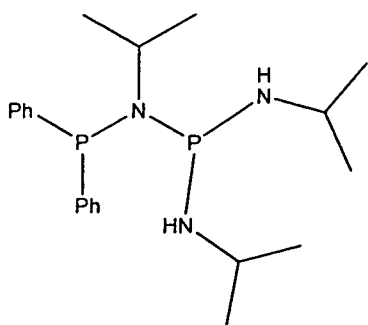


該鉻化合物以選自 Cr(II)或 Cr(III)的有機或無機鹽、配位錯合物及有機金屬錯合物為較佳。

該鉻化合物以選自 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 、乙烯基丙酮合 Cr(III)、辛酸 Cr(III)、六羰基鉻、2-乙基己酸 Cr(III)及(苯)三羰基-鉻為最佳。

該 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 亦以選自氯、胺基、三甲基矽烷基、甲基、乙基、異丙基、第三丁基、苯基、苯甲基、甲苯基及二甲苯基為較佳。

適合之具有胺基-取代基之配體(A)及(B)可為下列者：



在一具體實施例中，活化劑或助觸媒係選自三甲基鋁、三乙基鋁、三異丙基鋁、三異丁基鋁、倍半氯化乙基鋁、氯化二乙基鋁、二氯化乙基鋁、甲基鋁氧烷(MAO)或其混合物。

其中該配體以選自 $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{i-Pr})\text{-H}$ 、 $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{Ph})\text{-H}$ 、 $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{第三丁基})\text{-H}$ 及 $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{Ph}))\text{-H}$ 為最佳。

觸媒組合物以包含溶劑之形式提供為較佳。

該溶劑以選自芳香烴、直鏈狀及環狀脂族烴、直鏈狀烯烴及醚為較佳，其中以甲苯、苯、乙基苯、異丙苯、二甲苯、三甲苯、己烷、辛烷、環己烷、甲基環己烷、己烯、庚烯、辛烯、乙醚或四氫呋喃為更佳，其中以甲苯為最佳。任何此等溶劑之混合物亦可使用。

在一具體實施例中，該鉻化合物之濃度為從 0.01 至 100 mmol/l，而以 0.1 至 10 mmol/l 為較佳。

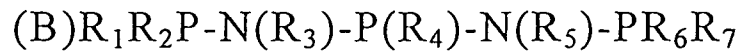
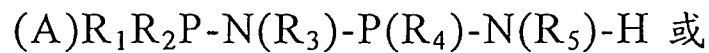
該配體/Cr 比以從 0.5 至 50 為較佳，而以 0.8 至 2.0 為更佳。

該 Al/Cr 比以 1 至 1000 為較佳，而以 10 至 200 為更佳。

如熟習此技藝者所熟知，提供該觸媒組合物之組份(a)至(c)多少可視為起始物質，然而亦可在該三種化合物(a)至(c)混合時轉化以形成觸媒組合物。在此種考量下，根據本發明之觸媒組合物亦可解釋係藉由組合至少下列者而得到：

(a) 絡化合物；

(b) 具通式



(其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 各自獨立，選自鹵素、胺基、三甲基矽烷基、 C_1 - C_{10} -烷基、芳基及經取代之芳基)之配體，或任何(A)及(B)之環狀衍生物(其中 PNP-單元或 PNP-單元之 P 或 N 原子之至少一個為環系統之成員，該環系統係從構造(A)或(B)的一個或多個成分化合物藉由取代而形成)；

以及

(c) 活化劑或助觸媒。

根據本發明，亦提供一種乙烯之二、三及/或四聚的方法，其包含將本發明之觸媒組合物施用於反應器中之氣相乙烯，並進行寡聚。

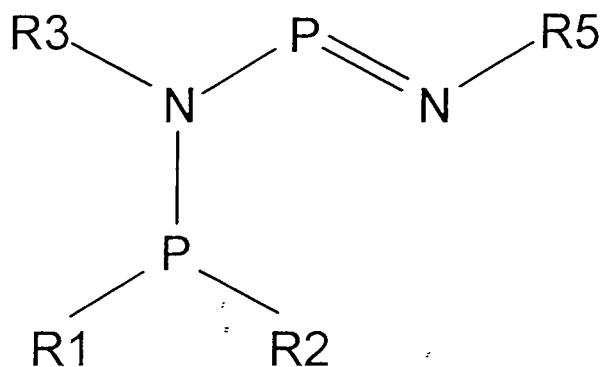
其中該寡聚以在壓力 1 至 200 bar 進行為較佳，而以 10 至 50 bar 為更佳。

再者，該寡聚化在溫度 10 至 200 °C 進行為較佳，而以 20 至 100 °C 為更佳。

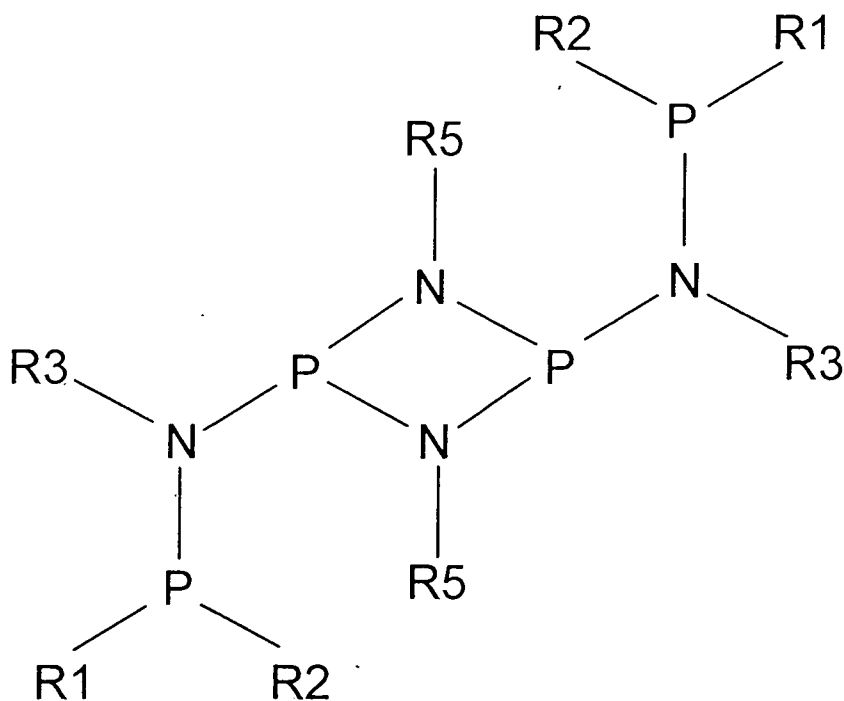
在一具體實施例中，該方法係以連續、半連續或不連續方式進行。

平均駐留時間為從 10 分鐘至 20 小時，而以 1 至 4 小時為較佳。

當組合通式(A)之配體及助觸媒時，可得到具有下列構造式之反應產物。



或



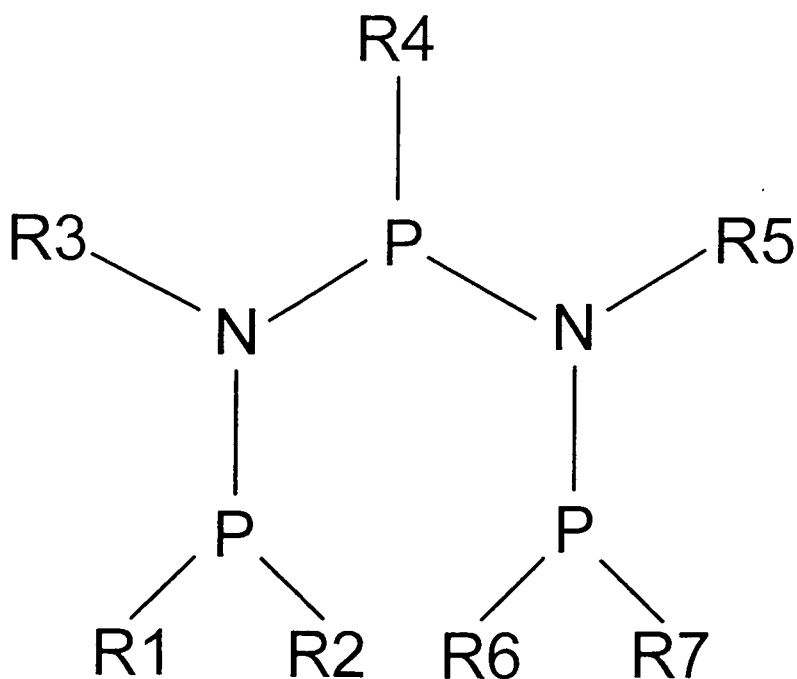
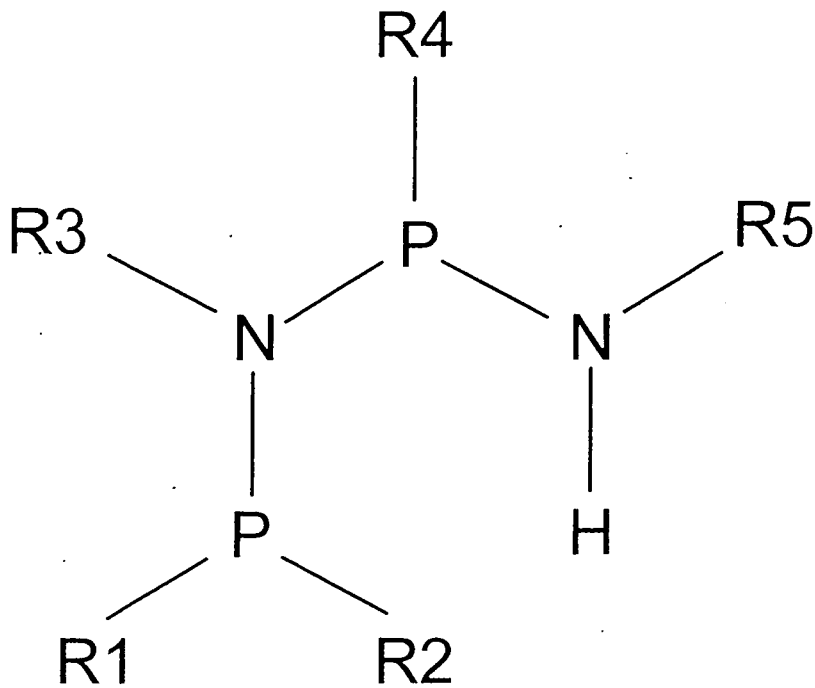
當然亦可不分開添加配體及助觸媒，而將上文揭示之反應產物用於觸媒組合物，此亦應在本發明之保護範圍內。

在反應條件下，PNPN-H-型配體被助觸媒在原處去質子化。在本發明之一更有利的具體實施例中，活性觸媒亦可藉由分開之去質子化/消滅步驟離場形成，而產生上述構造。

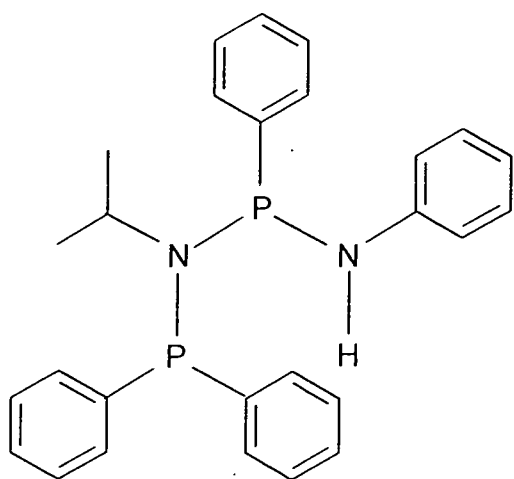
尤其，如果使用較小或所佔立體空間較少之基團

R_1-R_7 ，則該配體趨向於形成二聚體。此等二聚體環偶磷氮烷(cyclodiphosphazane)可被直接使用於形成活性觸媒。

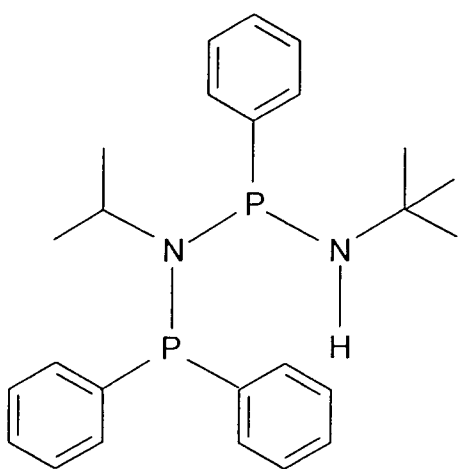
所揭示之具通式(A)及(B)之配體亦可藉由以下構造式例示說明：



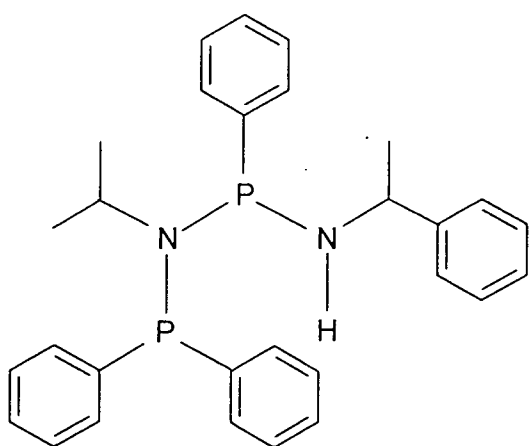
最佳配體構造為 $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{N}(\text{i-Pr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{i-Pr})-\text{H}$ 及



及



及



令人驚異地，發現藉由本發明之觸媒組合物及乙烯之二、三及四聚之方法，可明顯地克服先前技術之缺點。尤其，本發明之方法及觸媒組合物允許 1-己烯以高轉化率及高選擇性生產。再者，可得到高再現性，亦即觸媒組合物

不受來自雜質之干擾及製程條件之變動影響而保持安定。昂貴之助觸媒，諸如甲基鋁氧烷(MAO)，可全部或相當大程度被廉價之物質(以三乙基鋁為較佳)取代。再者，由於化學結構較不明確而傾向於品質不安定的助觸媒(例如 MAO)可部分或全部被結構明確型的化學品(三乙基鋁)取代。依照本發明之方法，不會得到寬廣的 LAO 產物分布，而能選擇性地製造特定之 α -烯烴。再者，可充分壓制聚合物之形成。並且，可選擇溫和的反應條件，因而使得技術規模工廠的投資成本降低，且能量成本及操作成本均降低。此外，使得相當單純、直接的製程設計成為可能。極高的 1-己烯或 1-己烯/1-辛烯選擇性使得產物純度高而在分離過程中無需額外的純化步驟。

本發明之進一步優點及特徵將在下述實施例章節中於參考附圖下例示說明，其中第一圖為實施例 2 所得到之液相之 GC/FID 分析。

活性觸媒可藉由將鉻源及配體在適當溶劑(以甲苯為優先)中混合，且使鉻濃度為 0.01 至 100 mmol/L，較佳在 0.1 與 10 mmol/L 之間以及配體/Cr 之比率成為 0.5 至 50 mol/mol，較佳 0.8 及 2.0 mol/mol 之間的方式製備。助觸媒(以三乙基鋁或三乙基鋁與 MAO 或三乙基鋁與三甲基鋁的任何混合物為較佳)係以溶於甲苯之溶液形式添加，且使 Al/Cr 比在 1 與 1000 mol/mol 之間。較佳之 Al/Cr 比為 10 至 200 mol/mol。

溶劑甲苯可被其他溶劑取代，此等其他溶劑諸如甲苯

以外的芳香烴(苯、乙苯、異丙苯、二甲苯、三甲苯等)；脂肪族烴(直鏈狀及環狀，例如己烷、辛烷、環己烷)，直鏈烯烴類如己烯、庚烯、辛烯等，或醚類例如乙醚或四氫呋喃。

繼而於適當的加壓反應器中，使觸媒溶液與無水乙烯的氣相於 1 與 200 bar 之間，較佳 10 與 50 bar 之間的壓力下接觸。該反應器可為任何適合提供氣相與液相充分接觸的類型，諸如氣泡管反應器、攪拌槽反應器、具有固定或分配式乙烯注入口的流動反應器等。

較佳反應溫度在 10 與 200 °C 之間，最佳溫度範圍為 20 至 100 °C。選擇平均駐留時間及駐留時間分布(在連續式製成之情況)以在高選擇性下達到充分的轉化率。典型之平均駐留時間在 10 分鐘與 20 小時之間(取決於溫度及壓力)。較佳之範圍為 1 至 4 小時。

【實施方式】

實施例 1：配體之製備

1.1 雙(異丙基-胺基)-苯基膦(NPN)之製備

在異丙基胺(30 ml, 352 mmol)溶於乙醚(250 ml)之攪拌溶液中，於 0 °C 經 30 分鐘期間添加二氯苯基膦(9.63 ml, 71 mmol, 溶於 50 ml 乙醚)。總共攪拌 72 小時後，將溶液過濾。將殘餘物用乙醚清洗，並將溶劑於真空除去。將殘存油在 0.2 Torr/76-78 °C 下蒸餾，得到無色液體，產率 33%(5.3 g)。³¹P{H} NMR: 49.0 ppm。

1.2 (苯基)₂PN(異丙基)P(苯基)NH(異丙基)(PNPN-H) 之製備

將 NPN 類化合物(如 1.1 節中所製備)(2.4 g, 10.7 mmol) 於四氫呋喃(10 ml)之溶液，於 -40 °C 逐滴加入經攪拌之三乙基胺(6 ml)及氯二苯基膦(2.36 g, 10.7 mmol)溶於四氫呋喃(40ml)之溶液中。於室溫再攪拌 24 小時後，將三乙基銨鹽濾除，並將殘餘物溶於正己烷，再度過濾，及將溶液保持在 -30 °C 進行再結晶。產率 52 % (2.3 g, 5.6 mmol)。³¹P{H} NMR: 41.2, 68.4(寬)。

實施例 2：乙烯之三聚

將設有滴加管、測溫插套、氣體運移式攪拌器、冷卻盤管、及溫度、壓力及攪拌器速度的控制單元(均連結到數據收取系統)之 300 ml 加壓反應器用乾氫氣洗氣並填充 100 ml 無水甲苯。在氫氣籠罩下，將配體 1((苯基)₂PN(異丙基)P(苯基)NH(異丙基))溶於甲苯之 4.017 wt% 溶液 1694 μl 與 CrCl₃(thf)₃(thf=四氫呋喃) 59.2 mg 混合。將此觸媒溶液連同三乙基鋁溶於甲苯之 1.9 mol/L 溶液 3.6 ml 一起在恆定氫氣流下轉移至反應器。

選擇配體/CrCl₃(thf)₃ 比為 1.5 mol/mol 且 Al/Cr 比為 70 mol/mol 時，能使鉻濃度成為 1 mmol/l 之體積及質量。

將反應器密封，用 30 bar 乾乙烯加壓並加熱至 40 °C。當以 1200 rpm 攪拌時，乙烯耗用量藉由數據收取系統及電子天平經常性地秤取乙烯加壓筒之重量而監測。經過 120 分鐘駐留時間後，液相反應藉由利用乙烯壓力將液體存留

物轉移至充填約 100 ml 水之玻璃槽中而停止。反應器頂部空間之總氣相藉由經校正之氣體測量計定量，繼而以定量方式收集於經洗氣並抽真空之氣袋中。

液體有機相分離之後，藉由秤重測定總質量。繼而，藉由 GC/FID 分析有機相之組成。另外將先前收集之氣相藉由 GC/FID 分析。

基於測得之數據，將質量天秤關閉，並測定總產率及選擇率。

為說明之目的，在第一圖中顯示液相之 GC-追蹤。令人驚異地，其中發現非常高之 1-己烯產率，而只有微量之 1-丁烯、1-辛烯、1-癸烯及 1-十二烯。在明確界定條件下之重複實驗中，未觀察到可偵測之聚合物形成。在 40 °C 時平均 C6-產率超過 89 %，溫度升高時稍微降低。甚至比高 C6-產率更令人驚異者，為 C6-部分中之 1-己烯選擇率。在 40 °C 反應溫度下測得之 1-己烯選擇率趨近於 100 wt%，亦即在實驗誤差範圍內與 100 wt% 幾無區別，因此在技術操作中無須使用確保 1-己烯規格之任何精製分離單元。本發明所揭示之新穎觸媒系統可非常有效地壓制任何不期望之副反應管道，諸如烯烴異構化或重組，溶劑之佛瑞德-克來福特 (Friedel-Crafts) 烷化，共寡聚等。

一系列非最佳化實驗之典型結果之摘要示於表 1 中。較高溫度雖然造成 C6-產率變差，然而可用於 C4-及 C6-烯烴之共生產，而且依然分別在 C4-及 C6-部分中得到高 1-丁烯及 1-己烯之選擇率(產物純度)。

表 1：溫度對 C6-產率及 1-己烯選擇率之影響(溫度以外之製程參數如實施例 1 中所規定)

溫度°C	C4- 產率 , wt%	C6- 產率 , wt%	C6-部分中 1-己 烯之選擇率 , wt%
40	8.2	89	100
65	9.6	84	97
90	33	52	90

使用不同助觸媒，及/或藉由改變配體之官能基構造或 Cr/配體比，可使系統從純 1-己烯，亦即乙烯-三聚觸媒，轉移至組合之三聚/四聚系統，而以高選擇率製造 1-己烯及 1-辛烯。

使用配體 1 及以三乙基鋁做為助觸媒可得到高 1-己烯產率，而使用 MAO 則得到 1-己烯及 1-庚烯。

助觸媒之組合，諸如摻有少量 MAO 之三乙基鋁或三甲基鋁可增加總體活性(亦即轉化率)至少 3 倍，同時維持高產率及選擇率。

以 PNPn-H 為構造基礎之配體類型之其他較佳變化已成功地被合成且如上所示測試。

上述說明、申請專利範圍及圖式中所揭示之特徵，可分開或以其任何組合方式，做為以不同形式實現本發明之利器。

【圖式簡單說明】

102. 年 月 日修正替換頁
4. 03

第一圖為根據實施例 2 之實驗條件所得液相之 GC/FID 分析。

【主要元件符號說明】

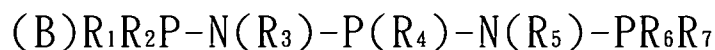
無。

十、申請專利範圍：

1. 一種用於乙烯之選擇性二、三及/或四聚的觸媒組合物，其包含：

(a) 鉻化合物；

(b) 具通式



(其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 各自獨立，選自鹵素、胺基、三甲基矽烷基、 C_1 - C_{10} -烷基、芳基及經取代之芳基)之配體，或任何(A)及(B)之環狀衍生物(其中 PNP-單元或 PNP-單元之 P 或 N 原子之至少一個為環系統之成員，該環系統係從構造(A)或(B)的一個或多個成分化合物藉由取代而形成)；以及

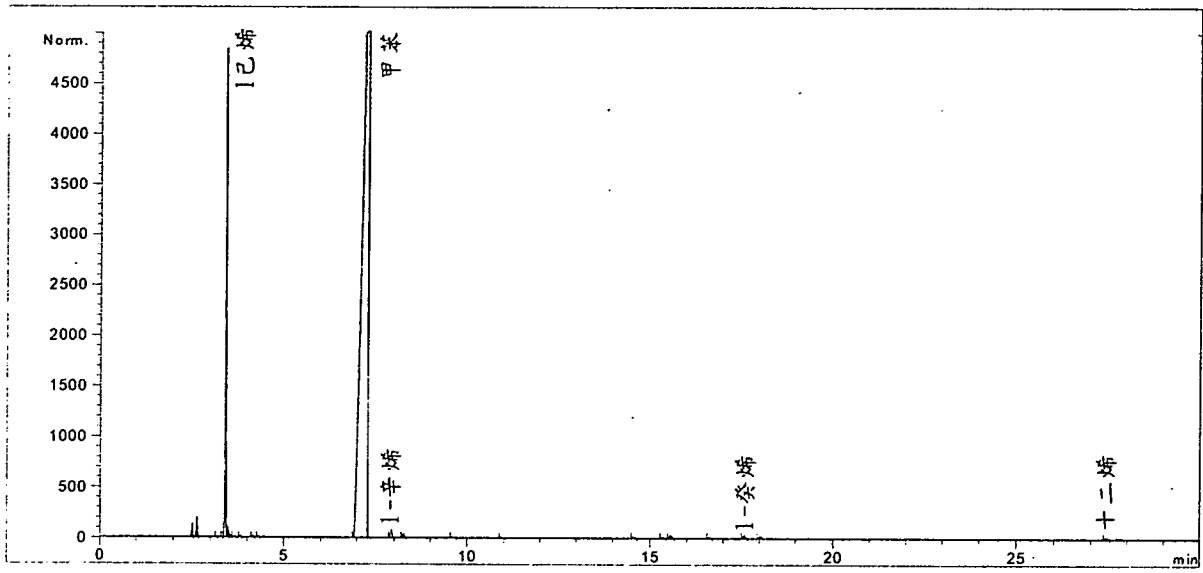
(c) 活化劑或助觸媒。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組合物，其中該鉻化合物係選自 Cr(II)或 Cr(III)的有機或無機鹽、配位錯合物及有機金屬錯合物。
3. 如申請專利範圍第 2 項之觸媒組合物，其中該鉻化合物係選自 $CrCl_3(THF)_3$ 、乙烯基丙酮合 Cr(III)、辛酸 Cr(III)、六羰基鉻、2-乙基己酸 Cr(III)及(苯)三羰基-鉻。
4. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 係選自氣、胺基、三甲基矽烷基、甲基、乙基、異丙基、第三丁基、苯基、苯甲基、甲苯基及二

- 甲苯基。
5. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組合物，其中該活化劑或助觸媒係選自三甲基鋁、三乙基鋁、三異丙基鋁、三異丁基鋁、倍半氯化乙基鋁、氯化二乙基鋁、二氯化乙基鋁、甲基鋁氧烷(MAO)或其混合物。
 6. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組合物，其中該配體係選自 $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{i-Pr})\text{-H}$ 、 $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{Ph})\text{-H}$ 、 $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{第三丁基})\text{-H}$ 及 $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{Ph}))\text{-H}$ 。
 7. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組合物，其另外包含溶劑。
 8. 如申請專利範圍第 7 項之觸媒組合物，其中該溶劑係選自芳香烴、直鏈及環狀脂族烴、直鏈烯烴及醚。
 9. 如申請專利範圍第 7 項之觸媒組合物，其中該鉻化合物之濃度為 0.01 至 100 mmol/l。
 10. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組合物，其中該配體/Cr 比為從 0.5 至 50。
 11. 如申請專利範圍第 5 項之觸媒組合物，其中該 Al/Cr 比為從 1 : 1 至 1000 : 1。
 12. 一種乙烯之二、三及/或四聚的方法，其包含將如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之觸媒組合物施用於反應器中之氣相乙烯，而進行寡聚。
 13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該寡聚係在壓力 1 至 200 bar 進行。
 14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之方法，其中該寡聚係在

溫度 10 至 200 °C 進行。

15. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該方法係連續地進行。
16. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中平均駐留時間為 10 分鐘至 20 小時。



第一圖

→