

(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 102432415 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 04

(21) 申请号 201110268249. 7

(22) 申请日 2011. 09. 09

(73) 专利权人 中国科学院化学研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北一街 2
号

(72) 发明人 李化毅 郝月梅 刘宾元 胡友良

(74) 专利代理机构 北京中创阳光知识产权代理
有限责任公司 11003

代理人 尹振启

(51) Int. Cl.

C07C 2/32(2006. 01)

C07C 11/02(2006. 01)

C10G 50/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1202049 C, 2005. 05. 18,

CN 1202049 C, 2005. 05. 18,

CN 1268106 A, 2000. 09. 27,

CN 1401666 A, 2003. 03. 12,

审查员 陈秋

权利要求书2页 说明书4页

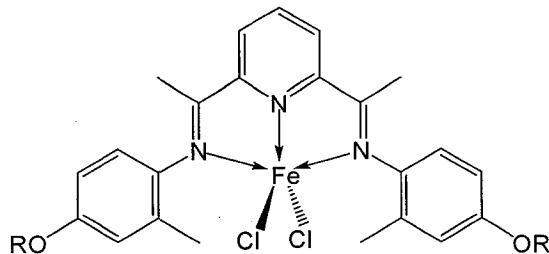
(54) 发明名称

一种乙丙共齐聚物的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于制备乙丙共齐聚物的聚
合方法,其特征是:在无水无氧条件下,乙烯和丙
烯混合气总压力1-10MPa、反应温度20-200℃,顺
序加入有机溶剂、助催化剂和Fe系主催化剂溶
液,反应20-200分钟后,冷却至-10~0℃,终止
反应,经精馏分离得到产物。

1. 一种制备乙丙共齐聚物的聚合方法,其特征在于,在无水无氧条件下,乙烯和丙烯混合气总压力 0.1-10MPa、反应温度 20-200°C,顺序加入有机溶剂、助催化剂和式 1 所示的铁系主催化剂,制备得到乙丙共齐聚物;



式 1

其中 R 选自 C₁-C₄ 烷基,苯基,C₁-C₄ 烷基一、二或三取代的苯基,其中丙烯加入量为乙丙混合物质量的 0.5%~40%。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合方法,其特征在于,所述乙丙共齐聚物的碳数分布主要集中在 C₄-C₄₄ 之间,其中 C₄-C₂₄ 之间所占质量比例在 80-95%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的聚合方法,其中所述反应在终止后,经精馏分离得到产物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的聚合方法,其特征在于,所述的 Fe 系催化剂中 R 选自甲基,苯基,2-甲基苯基、4-甲基苯基。

5. 根据权利要求 1 或 2 的聚合方法,其特征在于,所述的铁系催化剂中, C₁-C₄ 烷基选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基;C₁-C₄ 烷基一、二或三取代的苯基选自 2-甲基苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基,2-乙基苯基、4-乙基苯基、2,4-二乙基苯基、2,4,6-三乙基苯基,2-丙基苯基、4-丙基苯基、2,4-二丙基苯基、2,6-二丙基苯基、2,4,6-三丙基苯基,2-异丙基苯基、4-异丙基苯基、2,4-二异丙基苯基、2,6-二异丙基苯基、2,4,6-三异丙基苯基,2-丁基苯基、4-丁基苯基、2,4-二丁基苯基、2,6-二丁基苯基、2,4,6-三丁基苯基,2-异丁基苯基、4-异丁基苯基、2,4-二异丁基苯基、2,6-二异丁基苯基、2,4,6-三异丁基苯基,2-叔丁基苯基、4-叔丁基苯基、2,4-二叔丁基苯基、2,6-二叔丁基苯基、2,4,6-三叔丁基苯基。

6. 根据权利要求 1 或 2 的聚合方法,其特征在于:聚合总压为 0.1MPa-5MPa。

7. 根据权利要求 6 的聚合方法,其特征在于,所述聚合总压为 0.2MPa-2MPa。

8. 根据权利要求 1 或 2 的聚合方法,其特征在于:所述丙烯加入量为乙丙混合物质量的 1-30%。

9. 根据权利要求 8 的聚合方法,其特征在于,所述丙烯加入量为乙丙混合物质量的 5-20%。

10. 根据权利要求 9 的聚合方法,其特征在于,所述丙烯加入量为乙丙混合物质量的 10-15%。

11. 根据权利要求 1 或 2 的聚合方法,其特征在于:所述聚合温度为 30-120°C。

12. 根据权利要求 11 的聚合方法,其特征在于,所述聚合温度为 50-100°C。

13. 根据权利要求 11 的聚合方法,其特征在于,所述聚合温度为 60-90°C。

14. 根据权利要求 11 的聚合方法,其特征在于,所述聚合温度为 70-80°C。

15. 根据权利要求 1 或 2 的聚合方法,其特征在于:所述聚合时间为 20 分钟-600 分钟。

16. 根据权利要求 15 的聚合方法,其特征在于:所述聚合时间为 40-400 分钟。
17. 根据权利要求 15 的聚合方法,其特征在于:所述聚合时间为 60-200 分钟。
18. 根据权利要求 15 的聚合方法,其特征在于:所述聚合时间为 80-100 分钟。
19. 根据权利要求 1 或 2 的聚合方法,其特征在于:所述助催化剂为甲基铝氧烷,所述的助催化剂与主催化剂的物质的量比为 2000 : 1-50 : 1。
20. 根据权利要求 1 或 2 的聚合方法,其特征在于:有机溶剂为选自正己烷、环己烷、石油醚、甲苯或二甲苯。

一种乙丙共齐聚物的制备方法

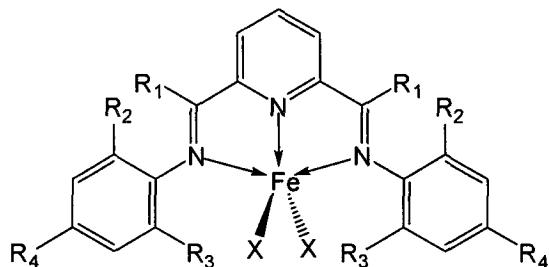
技术领域

[0001] 本发明涉及一种乙丙共齐聚物的制备方法。尤其涉及在铁系催化剂存在下的乙丙共齐聚物的制备方法。

背景技术

[0002] 作为石化工业重要共聚单体、表面活性剂和润滑油重要的中间体和添加剂的 α -烯烃一直是重要的化工原料。这些 α -烯烃历来是石油化工产品市场的紧俏商品。其中绝大部分 α -烯烃由乙烯齐聚得到。所用催化剂主要有镍系、铬系、锆系、铝系和铁系等。近年来铁系催化剂以其对 α -烃的高选择性、高催化活性受到重视。已报道的铁系催化剂 (J. Am. Chem. Soc., 1998, 120 :7143 ;Chem. Commun. 1998, 849 ;WO 99/02472) 的结构为：

[0003]



[0004] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 均分别为氢原子、碳数 1-30 的烃基、取代烃基或惰性基团, X 为阴离子;助催化剂为烷基铝。这些催化剂组合物催化乙烯齐聚所得 α -烯烃的碳数分布在 C_4-C_{44} 之间, 其中 C_4-C_{24} α -烯烃的质量含量一般在 50-80%。

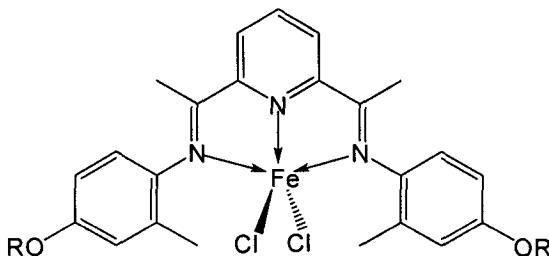
发明内容

[0005] 本发明目的在于提高工业需求量最大的 C_4-C_{24} 部分 α -烯烃的含量, 使其在总的 α -烯烃中的质量含量大于 80%。本发明经过大量的试验发现, 使用本发明的铁系催化剂可以实现本发明。

[0006] 本发明的技术方案通过如下方式实现：

[0007] 一种制备乙丙共齐聚物的聚合方法, 其特征在于, 在无水无氧条件下, 乙烯和丙烯混合气总压力 0.1-10MPa、反应温度 20-200°C, 顺序加入有机溶剂、助催化剂和式 1 所示的铁系主催化剂, 制备得到乙丙共齐聚物；

[0008]



[0009] 式 1

[0010] 其中 R 选自 C₁—C₄ 烷基, 苯基、C₁—C₄ 烷基一、二或三取代的苯基, 卤素一、二或三取代的苯基, 或含有卤素的 C₁—C₄ 烷基相应的一、二或三取代的苯基。

[0011] 根据本发明, 所述乙丙共齐聚物的碳数分布主要集中在 C₄—C₄₄ 之间, 其中 C₄—C₂₄ 之间所占质量比例在 80—95%。

[0012] 根据本发明, 其中所述反应在终止后, 经精馏分离得到产物。

[0013] 根据本发明, 其中所述聚合总压为 0.1MPa—6MPa, 优选 0.2MPa—5MPa, 更优选 1MPa—3MPa。

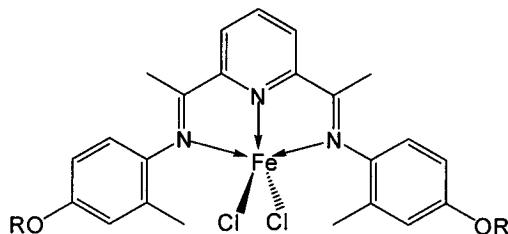
[0014] 根据本发明, 所述丙烯加入量为乙丙混合物质量的 0.5%—40%, 优选为 1—30%, 更优选 5—20%, 最优选 10—15%。

[0015] 根据本发明, 所述聚合温度为 30—120°C, 优选为 50—100°C, 更优选 60—90°C, 最优选 70—80°C。

[0016] 根据本发明, 所述聚合时间为 20 分钟—600 分钟, 优选 40—400 分钟, 更优选 60—200 分钟, 最优选 80—100 分钟。

[0017] 主催化剂为铁系催化剂, 结构式为:

[0018]



[0019] 式 1

[0020] 其中 R 选自 C₁—C₄ 烷基, 苯基、C₁—C₄ 烷基一、二或三取代的苯基以及含有卤素一、二或三取代苯基或含有卤素的 C₁—C₄ 烷基相应的一、二或三取代苯基。

[0021] 优选的铁系催化剂为 R 为甲基的式 1 化合物; R 为乙基的式 1 化合物, 或者 R 为丙基的式 1 化合物; R 为 2- 甲基苯基的式 1 化合物, 或者 R 为苯基的式 1 化合物。

[0022] 所述助催化剂为甲基铝氧烷。

[0023] 所述铁系催化剂中 R 所指的 C₁—C₄ 烷基选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。C₁—C₄ 烷基一、二或三取代的苯基选自 2- 甲基苯基、4- 甲基苯基、2,4- 二甲基苯基、2,6- 二甲基苯基、2,4,6- 三甲基苯基, 2- 乙基苯基、4- 乙基苯基、2,4- 二乙基苯基、2,4,6- 三乙基苯基, 2- 丙基苯基、4- 丙基苯基、2,4- 二丙基苯基、2,6- 二丙基苯基、2,4,6- 三丙基苯基, 2- 异丙基苯基、4- 异丙基苯基、2,4- 二异丙基苯基、2,6- 二异丙基苯基、2,4,6- 三异丙基苯基, 2- 丁基苯基、4- 丁基苯基、2,4- 二丁基苯基、2,6- 二丁基苯基、2,4,6- 三丁基苯基, 2- 异丁基苯基、4- 异丁基苯基、2,4- 二异丁基苯基、2,6- 二异丁基苯基、2,4,6- 三异丁基苯基, 2- 叔丁基苯基、4- 叔丁基苯基、2,4- 二叔丁基苯基、2,6- 二叔丁基苯基、2,4,6- 三叔丁基苯基。

[0024] 卤素一、二或三取代的苯基选自 2- 氯苯基、4- 氯苯基、2,4- 二氯苯基、2,4,6- 三氯苯基, 2- 溴苯基、4- 溴苯基、2,4- 二溴苯基、2,4,6- 三溴苯基。

[0025] 含卤素的 C₁—C₄ 烷基相应的一、二或三取代苯基选自 2- 溴 -4- 甲基苯基、2- 溴 -6- 甲基苯基、2,6- 二溴 -4- 甲基苯基、4- 溴 -2,6- 二甲基苯基, 2- 氯 -4- 甲基苯基、

2-氯-6-甲基苯基、2,6-二氯-4-甲基苯基、4-氯-2,6-二甲基苯基。

[0026] 更优选地，铁系催化剂中R选自R选自甲基，苯基，2-甲基苯基、4-甲基苯基，2-氯苯基，4-氯苯基，2-溴-4-甲基苯基，优选甲基和苯基，更优选甲基。

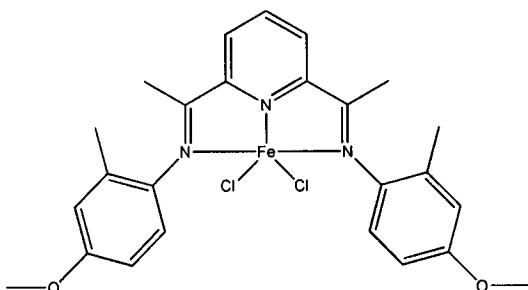
[0027] 根据本发明，所述的有机溶剂为正己烷、环己烷、石油醚、甲苯、二甲苯，所述的主催化剂溶液的溶剂为正己烷、环己烷、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、三氯甲烷和邻二氯苯，所述的助催化剂与主催化剂的物质的量比为2000：1-200：1，尤其是1500：1-500：1。

具体实施方式

[0028] 以下结合实施例对本发明做进一步描述。需要说明的是，下述实施例不能作为对本发明保护范围的限制，任何在本发明基础上作出的改进都不违背本发明的精神。

[0029] 以下实施例所用催化剂为

[0030]



[0031] 化合物1

[0032] 实施例1：

[0033] 配制丙烯含量为总质量5%的乙烯丙烯混合气体，在1升反应釜中抽真空-混合气反复三次后，充入混合气至常压，依次加入200毫升环己烷，2毫升MAO，搅拌5分钟。加入1 μ mol化合物1的铁系催化剂，迅速加压至0.4MPa,80℃反应60分钟，终止反应。色谱分析，线性α-烯烃为98%，碳数分布在C₄-C₄₄之间，其中C₄-C₂₄为80%。

[0034] 实施例2：

[0035] 配制丙烯含量为总质量10%的乙烯丙烯混合气体，在1升反应釜中抽真空-混合气反复三次后，充入混合气至常压，依次加入200毫升环己烷，2毫升MAO，搅拌5分钟。加入1 μ mol的R为乙基的式1化合物的上述铁系催化剂，迅速加压至0.4MPa,80℃反应60分钟，终止反应。色谱分析，线性α-烯烃为97%，碳数分布在C₄-C₂₄之间，其中C₄-C₂₄为87%。

[0036] 实施例3：

[0037] 配制丙烯含量为总质量15%的乙烯丙烯混合气体，在1升反应釜中抽真空-混合气反复三次后，充入混合气至常压，依次加入200毫升环己烷，2毫升MAO，搅拌5分钟。加入1 μ mol的R为丙基的式1化合物的铁系催化剂，迅速加压至0.4MPa,80℃反应60分钟，终止反应。色谱分析，线性α-烯烃为96%，碳数分布在C₄-C₄₄之间，其中C₄-C₂₄为93%。

[0038] 实施例4：

[0039] 配制丙烯含量为总质量20%的乙烯丙烯混合气体，在1升反应釜中抽真空-混合气反复三次后，充入混合气至常压，依次加入200毫升环己烷，2毫升MAO，搅拌5分钟。加入1 μ mol的R为苯基的式1化合物的铁系催化剂，迅速加压至0.4MPa,80℃反应60分钟，终止反应。色谱分析，线性α-烯烃为96%，碳数分布在C₄-C₄₄之间，其中C₄-C₂₄为94%。

[0040] 实施例 5：

[0041] 配制丙烯含量为总质量 25% 的乙烯丙烯混合气体，在 1 升反应釜中抽真空 - 混合气反复三次后，充入混合气至常压，依次加入 200 毫升环己烷，2 毫升 MAO，搅拌 5 分钟。加入 $1 \mu\text{mol}$ 的 R 为 2- 甲基苯基的式 1 化合物的铁系催化剂，迅速加压至 0.4MPa, 80℃ 反应 60 分钟，终止反应。色谱分析，线性 α - 烯烃为 95%，碳数分布在 C_4-C_{24} 之间，其中 C_4-C_{24} 为 95%。