[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 2/36

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94116271.0

[45]授权公告日 2001 年 8 月 29 日

[11]授权公告号 CN 1070162C

[22]申请日 1994.9.22 [24]颁证日 2001.5.23
[21]申请号 94116271.0
[30]优先权
[32]1993.9.22 [33]FR [31]9311381
[73]专利权人 法国石油公司
地址 法国吕埃
[72]发明人 Y·肖文 S·艾恩洛夫特
H·奥利维埃
[56]参考文献
EP448445 1991. 9.25 _
审查员 曹宪鹏

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 催化组合物和烯烃二聚方法

[57]摘要

本发明涉及将与叔膦混合或配合的镍配合物溶于介质中而得到的催化组合物，其中该介质是将至少一种季铵卤化物和/或至少一种季 卤化物，至少一种卤 化铝，至少一种芳香烃及任选的铝有机金属化合物混合而得到的。本发明还涉 及用该组合物进行烯烃二聚，共二聚和齐聚的方法。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 催化组合物，其中包括至少一种与至少一种叔膦混合或配合，至少部分溶于非水介质中的镍化合物，所说非水介质为将至少一种卤化铝(B)与至少一种卤化季铵和/或至少一种卤化季鏻(A)，并且与至少一种芳香烃(C)接触而形成的离子类型非水介质。

2. 根据权利要求 1 的催化组合物，其中季铵卤化物选自 N-丁基氯化吡啶鎓，乙基溴化吡啶鎓，3-丁基-1-甲基氯化咪唑鎓，和二乙基氯化吡唑鎓。

3. 根据权利要求 1 的催化组合物，其中季鏻卤化物为四丁基氯化鏻。

4. 根据权利要求 1 的催化组合物，其中卤化铝为氯化铝。

5. 根据权利要求 1 的催化组合物，其中芳香烃选自苯及通式为 $C_6H_xR_{6-x}$ 的苯替代品，其中 R 为烷基，环烷基，芳基，烷芳基，而 x 为 1-5 并包括 1 和 5；萘及通式为 $C_{10}H_xR_{8-x}$ 的萘替代品，其中 R 定义同上，而 x 为 0-7 并包括 0 和 7；蒽及通式为 $C_{14}H_xR_{10-x}$ 的蒽替代品，其中 R 定义同上，x 为 0-9 并包括 0 和 9。

6. 权利要求 5 的催化组合物，其中芳烃选自苯，甲苯，二甲苯，杜烯，异杜烯，五甲基苯，α - 甲基萘，2,6-二甲基蒽。

7. 根据权利要求 1 的催化组合物，其中非水介质还含通式 AlR_xX_{3-x} 的有机铝衍生物(D)，其中 R 为 2-8 碳直链或支链烷基，X 为氯或溴，而 x 为 1,2 或 3。

8. 根据权利要求 7 的催化组合物，其中有机铝衍生物选自乙基二氯化铝，异丁基二氯化铝，二乙基氯化铝，乙基倍半氯化铝，异丁基倍半氯化铝。

9. 根据权利要求 1 的催化组合物，其中 A:B 摩尔比为 1:0.5 至 1:3, B:C 摩尔比为 1:1 至 1:100。

10. 根据权利要求 9 的催化组合物，其中 A:B 摩尔比为 1:1 至 1:2, B:C 摩尔比为 1:1 至 1:10。

11. 根据权利要求 7-10 之一的催化组合物，其中 B:D 摩尔比为 1:0 至 1:10。

12. 根据权利要求 11 的催化组合物，其中 B:D 摩尔比为 1:0.01 至 1:5。

13. 根据权利要求 1 - 10 和 12 之任一项的催化组合物，其中镍化合物选自镍氯化物、溴化物、硫酸盐、乙酰丙酮酸盐、羧酸盐、酚盐。

14. 根据权利要求 11 的催化组合物，其中镍化合物选自镍氯化物、溴化物、硫酸盐、乙酰丙酮酸盐、羧酸盐、酚盐。

15. 根据权利要求 1 - 10 和 12 之任一项的催化组合物，其中膦选自三异丙基膦，三环己基膦，三苄基膦和四环己基亚甲基二膦。

16. 根据权利要求 11 的催化组合物，其中膦选自三异丙基膦，三环己基膦，三苄基膦和四环己基亚甲基二膦。

17. 至少一种烯烃二聚、共二聚或齐聚的方法，其中将烯烃与至少一种与至少一种叔膦混合或配合的镍化合物接触，该化合物至少部分溶于离子类型的非水介质中，该方法的特征在于所说介质是将至少一种卤化铝与至少一种卤化季铵和 / 或卤化季鏻并与至少一种芳香烃接触而得到的。

18. 根据权利要求 17 的方法，其中反应温度为-40℃至+70℃，而压力为 0.1-20MPa。

19. 根据权利要求 17 或 18 的方法，其中用烯烃进行反应的温度

为-20℃至+50℃。

20. 根据权利要求 17 或 18 的方法，其中芳烃在用烯烃进行反应的过程中引入。

说　　明　　书

催化组合物和烯烃二聚方法

本发明涉及催化组合物以及用该组合物进行烯烃，尤其是丙烯进行二聚，共二聚和齐聚的方法，其中组合物是将与膦混合或配合的镍化合物溶于季铵卤化物和/或季鏻卤化物，卤化铝，芳香烃和任选的烷基铝化合物的离子类型液体混合物中而得到的。

法国专利2611700提出应用卤化铝和季铵卤化物形成的离子类型液体作为催化烯烃二聚反应的有机金属镍配合物的溶剂。应用可与脂肪烃，尤其是与烯烃二聚产物不相混的这类介质就可更好地利用均相催化剂。US 5104840提出了将季铵卤化物和/或季鏻卤化物与烷基铝二卤化物和可能时的三卤化铝接触而形成的离子类型液体组合物。该同一专利提出用这类介质作为可转化成烯烃齐聚催化剂的过渡金属配合物，尤其是不含镍－碳键的镍配合物的溶剂。下文中，这类介质称为"熔融盐"，因为在中等温度下这类介质为液态。

在进行这些工作的过程中，已经看出可得到最具活性和最为稳定的镍催化剂，其中应用摩尔量卤化铝和/或卤化鏻与一当量和更多的三卤化铝以及任选的任何量烷基铝二卤化物一起构成的"熔融盐"。已发现这种配方特别有用，因为溶于其中的镍配合物催化活性高并且随着时间的流逝而保持恒定。

但是，又发现由G. Wilke et al. 在Ind. Eng Chem., 1970, 62, No. 12, P. 34和GB Patent 1058680中说明的"膦效应"在这些条件下会随着时间的流逝而迅速消失，这种效应表现为磷原子提供的取代基对于用镍进行催化二聚期间丙烯分子相互连接起来的方式带来的影响。这种无法解释的现象具有不幸的后果，因为不可能得到要求

的选择性。

现已发现向“熔融盐”中加芳香烃即可克服这一问题，所得催化剂活性很高并且稳定，而且对支化程度最高的异构体的选择性亦高。

更具体地讲，本发明涉及催化组合物，其中包括至少一种与至少一种叔膦混合或配合，至少部分溶于非水介质中的镍化合物，所说非水介质为将至少一种卤化铝 (B) 与至少一种卤化季铵和/或至少一种卤化季鏻(A)，并且与至少一种芳香烃(C)接触而形成的离子类型非水介质。

本发明另一目的是提出至少一种烯烃二聚，共二聚或齐聚的方法，其中将烯烃与至少一种与至少一种叔膦混合或配合的镍化合物接触，该化合物至少部分溶于离子类型的非水介质中，该方法的特征在于所说介质是将至少一种卤化铝与至少一种卤化季铵和/或卤化季鏻并与至少一种芳香烃接触而得到的，所述芳香烃可以在用烯烃进行反应的过程中引入。

因此，“熔融盐”类的介质是由以下组分构成的：

a) 季铵和/或季鏻卤化物，特别是氯化物和/或溴化物(称为产品A)；

b) 卤化铝，优选氯化铝，溴化铝(称为产品B)；

c) 简单，稠合或被取代的芳香烃(称为产品C)；

d) 任选的铝有机衍生物(称为产品D)。

本发明所用季铵卤化物和季鏻卤化物优选对应于通式 $NR^1R^2R^3R^4X$ 和 $PR^1R^2R^3R^4X$，其中 X 为 Cl 或 Br，R^1、R^2、R^3 和 R^4 相同或不同，均可为氢，烷基 (饱和或不饱和) 或芳基，这些基团的碳原子数为1－12个。该季铵卤化物和/或季鏻卤化物也可为包括1、2或3个氮和/或磷原子的杂环衍生物。作为举例，可以提到四丁基氯化鏻，N－丁基氯化吡啶鎓，乙基溴化吡啶鎓，3－丁基－1－甲基氯化咪唑鎓，二乙基氯化吡唑鎓，氢氯化吡啶鎓，三甲基苯基氯化铵。

本发明所用芳香烃为苯及其通式为 $C_6H_xR_{6-x}$ 的替代品，其中 R

为烷基，环烷基，芳基，烷芳基如 $C_6H_5CH_2-$，而 x 为 1－5；萘及其通式为 $C_{10}H_xR_{8-x}$ 的替代品，其中 R 定义同上，而 x 为 0－7；蒽及其通式为 $R_{14}H_xR_{10-x}$ 的替代品，其中 R 定义同上，x 为 0－9(包括 0 和 9)。

这些芳烃可单独或混合使用。作为举例，可以提到苯，甲苯，二甲苯，杜烯和异杜烯，五甲基苯，六甲基苯，a－甲基萘，2,6－二甲基蒽。

本发明所用铝的有机衍生物如通式 AlR_xX_{3-x}，其中 R 为 2－8 碳直链或支链烷基，X 为氯或溴，而 x 为 1，2 或 3。作为举例，可以用乙基二氯化铝，乙基倍半氯化铝，异丁基倍半氯化铝，异丁基二氯化铝和二乙基氯化铝。

所用上述“熔融盐”组分中 A: B 摩尔比为 1: 0.5 至 1: 3，优选为 1: 1 至1: 2；B: C 摩尔比为 1: 1 至 1: 100，优选为 1: 1 至 1: 10，而 B: D 摩尔比为 1: 0 至 1: 10，优选为 1: 0.01 至 1: 5。不过，尽管催化二聚反应可在催化组化合物熔点以上或以下的温度下进行，但各组分及其比例须使得混合物在引入镍化合物和膦的温度下为液态。若芳香烃分布在极性相和由二聚物和齐聚物构成的烃相之中，则需连续加入一些芳香烃，以使极性相中的芳香烃浓度保持在上述范围内。

按本发明进入组合物的化合物可按任何顺序混合。简单混合后搅拌直到形成均匀液体即可获得混合物。在二聚反应器外，优选在反应器内制备混合物。

本发明镍化合物为其氯化物，溴化物，硫酸盐，羧酸盐，如 2－乙基己酸盐，酚盐，乙酰丙酮酸盐，这些化合物与叔膦混合或与叔膦配合。也可用镍的有机金属配合物，其中可含或不含膦。

本发明膦对应于通式 $PR^1R^2R^3$ 和 $R^1R^2P-R'-PR^1R^2$，其中 R^1，R^2 和 R^3 相同或不同，可为烷基，环烷基，芳基或芳烷基，其中包括 1－10 个碳原子，而 R' 为 1－6 碳二价基团。

作为举例，可以提到：

三异丙基膦,

三环己基膦,

三苄基膦,

二环己基苯基膦,

四环己基亚甲基二膦,

二异丙基叔丁基膦。

可按本发明应用的镍化合物例子为配合物 $NiCl_2$ • 2P（异丙基）$_3$, $NiCl_2$ • 2P(环己基)$_3$, 与当量三异丙基膦混合的 $NiCl_2$ • 2 吡啶, 与当量三异丙基膦混合的氯化镍, 与当量三环己基膦混合的乙酸镍, pallyl 镍三异丙基膦氯化物。

可用本发明催化组合物二聚或齐聚的烯烃为乙烯, 丙烯, 正丁烯和正戊烯本身或其混合物，这些烯烃可为纯烯烃或用烷烃稀释的烯烃, 如石油炼制工艺如催化裂化或蒸汽裂化工艺所得“馏分”中的烯烃。

烯烃的催化二聚反应可在闭路系统中，在半开系统中或用一或多个反应阶段连续进行。充分搅拌可保证反应物与催化组合物之间达到良好的接触。反应温度为－40 至＋70℃。优选为－20 至＋50℃。也可在催化组合物的熔点以上或以下进行操作。其中分散的固体状态并不会限制反应的良好进展。反应产生的热量可用本专业人员已知的任何措施取出。压力可为 0.1－20MPa, 优选为大气压至 5MPa。反应产物和未反应的反应物可用简单倾析办法与催化体系分开后分馏。

以下实施例详述本发明, 但并不限制本发明。

实施例 1

制备离子溶剂

17.5g (0.1mol) 丁基甲基氯化咪唑鎓, 16.3g (0.122mol) 升华氯化铝, 0.26g (0.002mol) 乙基二氯化铝和 4.02g (0.03mol) 异杜烯在

室温下混合。得到浅黄色液体。

丙烯二聚

100ml 玻璃分应器用空气和水份清扫后用纯度为 99% 的丙烯保持在大气压下，该反应器中装有测定温度的探测器，保证良好搅拌的磁棒和可使冷却液体循环的双层夹套。引入 45mg (0.1mmol) $NiCl_2 \cdot 2P(iPr)_3$ 配合物，然后将温度降为 -15℃并用注射管注入 3.5ml 上面制备的液体组合物和 7ml 庚烷。开始搅拌并立即观察丙烯的吸收。在反应器中充满四分之三的液体时，停止搅拌，使“熔融盐”倾析，并抽出大部分烃相。再开始操作几次，其中共引入总量为 430g 的丙烯。用各种馏分进行的分析表明，其中包括 85% 二聚物，12% 三聚物和 3% 四聚物。在所有馏分中二聚物组成基本上相同，其中包括 81% 2,3-二甲基丁烯，2% 正己烯和 17% 2-甲基戊烯。这种二甲基丁烯量远远大于 G. Wilke 所述含量。

实施例 1'(比较)

制备离子溶剂

在与前述实施例相同的条件下制备离子溶剂，只是不加芳香烃。液体在这些条件下基本上无色。

丙烯二聚

按前述实施例进行相同的操作。已发现第一烃馏分包括 83% 二聚物，14% 三聚物和 3% 四聚物；二聚物含有 83% 2,3-二甲基丁烯，2% 正己烯和 15% 2-甲基戊烯。第七馏分的二聚物仍达到产物的 85%，其中含有不多于 11% 的 2,3-二甲基丁烯，但含 16% 的正己烯和 63% 的 2-甲基戊烯。最后馏分的组成中二甲基丁烯特别少。

实施例 2

丙烯二聚

按实施例 1 进行相同的操作，只是引入 69mg (0.1mmol) $NiCl_2 \cdot 2P(环己基)_3$ 配合物代替 45mg $NiCl_2 \cdot 2P(iPr)_3$。进行三次取

样操作，相应于210g引入的丙烯。三部分的组成中包括78%二聚物，18%三聚物和4%四聚物。二聚物中含有84% 2, 3－二甲基丁烯，1%正己烯和15% 2－甲基戊烯。该二聚物尤其富含二甲基丁烯。

实施例3

制备离子溶剂

按实施例1进行相同的操作，只是用4.26g a－甲基萘代替异杜烯。

丙烯二聚

按实施例1进行相同的操作，只是应用为此制备的"熔融盐"，并且引入50mg (0.12mmol) $NiCl_2 \cdot 2PiPr_3$配合物。进行三次聚样操作。第一馏分包括78%二聚物，其中含有84% 2, 3－二甲基丁烯。最后馏分中包括88%二聚物，其中含有65% 2, 3－二甲基丁烯。

实施例4

制备离子溶剂

按实施例1进行相同的操作，只是用4.4g五甲基苯代替异杜烯。

丙烯二聚

按实施例1进行相同的操作，只是应用为此制备的"熔融盐"，并且引入50mg (0.12mmol) $NiCl_2 \cdot 2PiPr_3$。进行六次取样操作，相当于370g引入的丙烯。第一馏分中包括79%二聚物，其中含有83% 2, 3－二甲基丁烯。最后馏分中包括84%二聚物，其中含有75% 2, 3－二甲基丁烯。

实施例5

该实施例表明芳香烃，该例中为甲苯，分布在极性相和由齐聚物构成的相之中的情况。因此，每次取样操作后要加入甲苯。

制备离子溶剂

按实施例1进行相同的操作，只是用2.46g甲苯代替异杜烯。

丙烯二聚

按实施例1进行相同的操作，只是应用为此制备的"熔融盐"，并且引入50mg (0.12mmol) $NiCl_2 \cdot 2PiPr_3$。进行六次取样操作，相当于370g引入的丙烯。每次取样操作后，加入0.2ml甲苯。第一馏分中包括78%二聚物，其中含有83% 2，3－二甲基丁烯。最后馏分包括78%二聚物，其中含有83% 2，3－二甲基丁烯。在每次取样操作后不加甲苯的相同试验中，最后馏分含不多于10%的二甲基丁烯。

当然，在连续工艺中，可将甲苯连续或定期加入催化组合物和反应产物的搅拌混合物中。