



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106573236 B

(45)授权公告日 2020.05.29

(21)申请号 201580039284.8

(22)申请日 2015.07.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106573236 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(30)优先权数据
62/028,558 2014.07.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.01.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2015/055532 2015.07.22

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/012948 EN 2016.01.28

(73)专利权人 沙特基础工业全球技术有限公司
地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市
专利权人 林德股份公司

(72)发明人 穆罕默德·H·艾尔-哈兹米
阿卜杜拉·阿尔加塔尼
乌韦·罗森塔尔
贝恩德·H·穆勒
诺门·N·波尔埃克

马尔科·哈夫 阿尼纳·韦尔
安德烈斯·迈斯温克勒
海因茨·博尔特 沃尔夫冈·穆勒

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.
B01J 31/24(2006.01)
C07C 2/36(2006.01)
C07C 11/107(2006.01)
C07C 11/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 101720253 A,2010.06.02,
CN 102387860 A,2012.03.21,
CN 101855015 A,2010.10.06,
CN 1741850 A,2006.03.01,
US 2007238606 A1,2007.10.11,
毛国梁等.乙烯四聚用Cr(III)系催化剂配体
的研究进展.《合成树脂及塑料》.2014,第31卷
(第3期),

审查员 宋佩

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

用于乙烯的低聚以产生1-己烯和/或1-辛烯
的催化剂组合物和方法

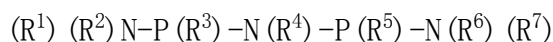
(57)摘要

本发明涉及用于乙烯的低聚以产生1-己烯
或1-辛烯的催化剂组合物和方法,其中该催化剂
组合物包含铬化合物;式(R¹)(R²)N-P(R³)-N
(R⁴)-P(R⁵)-N(R⁶)(R⁷)的NPNP配体,其中,R¹、R²、
R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷各自独立地是氢,卤素,氨基,三
甲基甲硅烷基或C₁-C₂₀烷基,优选直链或支链C₁-
C₁₀烷基、苯基、C₆-C₂₀芳基或C₆-C₂₀烷基取代的苯
基。

1. 一种用于乙烯的低聚以产生1-己烯或1-辛烯的催化剂组合物,所述催化剂组合物包含:

铬化合物;

下式的NPNP配体:



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、或 C_6 - C_{20} 烷基取代的苯基;以及

活化剂或助催化剂。

2. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,所述铬化合物包括Cr(0)或Cr(III)的有机盐、无机盐或配位络合物。

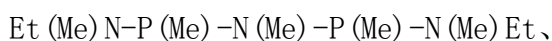
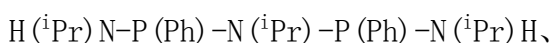
3. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,所述铬化合物是Cr(0)或Cr(III)的有机金属络合物。

4. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,所述铬化合物包括乙酰丙酮铬(III)、辛酸铬(III)、 $CrCl_3$ (四氢呋喃)₃、2-乙基己酸铬(III)、六羰基化铬、氯化铬(III)、苯(三羰基)-铬,或者它们的组合。

5. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正己基或苯基。

6. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,所述活化剂或助催化剂包含三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、氯化二乙基铝、倍半乙基氯化铝、二氯化乙基铝、甲基铝氧烷、或者它们的组合。

7. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,所述配体包括:



或者它们的组合。

8. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,进一步包含溶剂。

9. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,所述铬化合物的浓度是0.01至10mmol/L。

10. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,配体/Cr摩尔比是1.0至5.0。

11. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,Al/Cr摩尔比是1至500。

12. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,所述铬化合物是乙酰丙酮铬(III);所述NPNP配体是 $Et(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)Et$;以及所述活化剂或助催化剂是

MMAO-3A。

13. 一种用于乙烯的低聚的方法,包括:

使乙烯与权利要求1所述的催化剂组合物,在有效产生1-己烯或1-辛烯的乙烯低聚条件下接触。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述接触是在10至100巴的压力下。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述接触是在30°C至100°C的温度下。

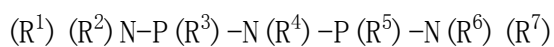
16. 根据权利要求13所述的方法,其中,平均停留时间是10分钟至20小时。

17. 根据权利要求13所述的方法,其中,1-己烯与1-辛烯的重量比在0.1至10的范围内。

18. 一种产生1-己烯和1-辛烯的乙烯低聚反应,其中,对于1-己烯或1-辛烯的选择性是至少90%,包括基于铬的催化体系,其中,所述基于铬的催化体系包括:

铬化合物;

下式的NPNP配体:



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、或 C_6 - C_{20} 烷基取代的苯基;以及

活化剂或助催化剂。

用于乙烯的低聚以产生1-己烯和/或1-辛烯的催化剂组合物 和方法

技术领域

[0001] 本公开涉及用于低聚的催化剂组合物和方法,以及特别是涉及乙烯的低聚以产生1-己烯或1-辛烯的方法。

背景技术

[0002] 用于生产包括共聚单体-一级-丁烯、1-己烯和1-辛烯的直链 α 烯烃(LAO)的现有方法,依赖乙烯的低聚并产生具有4、6、8等的链长度的乙烯低聚物的混合物。在不受具体理论约束的情况下,这是由于化学机制导致,该化学机制主要取决于链增长和置换反应步骤竞争,产生Schulz-Flory或Poisson产物分布。从商业立场,这种产物分布对于全范围(full-range)的直链 α 烯烃的生产者造成难以克服的挑战。原因是各服务市场部分在上市尺寸(市场尺寸,market size)和生长、排列(geography)、分裂等方面表现出非常不同的行为。因此,LAO生产者适应市场要求是非常困难的,因为产物谱系(product spectrum)的一部分可能在给出的经济环境下需求高,同时其他产物部分根本不可销售或仅在边缘领域销售。

[0003] 如1-丁烯、1-己烯和1-辛烯的LAO适用于生产聚乙烯,包括直链低密度聚乙烯(LLDPE)。目前,用于生产聚乙烯的主要的LAO是1-丁烯,其次是1-己烯。对于后者的需求已经增多,这有助于由1-己烯制成的聚乙烯的优异的特性。同时,某些等级的聚乙烯材料需要改善的物理特性,如优异的拉伸强度和抗裂性,这要求存在1-辛烯。

[0004] 乙烯的低聚经常在合适的催化剂的存在下进行。部分现有的乙烯低聚(即二聚、三聚或四聚)催化剂具有一种或多种缺点。可以影响其中使用这些催化剂的对应过程的这些缺点,包括以下中的一种或多种:对期望的产物(即1-己烯或1-辛烯)的低选择性(由于由副反应形成不期望的副产物);产物本身的低纯度,即在具体的C6-或C8-断裂(异构化,支链烯烃形成等)内对于LAO的低选择性;形成蜡,即形成重的、长链(高碳数)产物;形成聚合物(聚乙烯,包括支链和/或交联的PE),这可能导致相当大的LAO产物产率损失以及设备结垢(fouling);不良的转化率(turnover rate)/催化剂活性,导致每千克产物的成本增加;高催化剂或配体成本;复杂的、多步骤配体合成,导致不良的催化剂可用性和高催化剂成本;催化剂性能在活性和选择性两方面对微量杂质的敏感性(导致,例如催化剂损失/中毒);工业/商用环境下(例如,在催化剂络合物合成、预混合、惰化、催化剂回收或配体回收期间)难以处理催化剂组分;苛刻的反应条件,即高温和高压,导致需要专用设备(增加投资、维护和能量成本);高的助催化剂/活化剂成本或消耗;易于改变助催化剂质量,当将大量的相对定义不清的化合物用作活化剂(例如,某些MAO变形)时通常是这种情况。

[0005] 因此,本领域仍然需要用于可以在高选择性下产生1-辛烯或1-己烯的乙烯低聚的催化剂体系。本领域进一步需要可以供应1-辛烯和1-己烯的组的催化剂体系。同时,本领域仍然需要可以提供预定比值的1-辛烯和1-己烯的组的催化剂体系,其中,预定比值是催化剂体系还提供的可用比值的范围。另外仍需要用于乙烯的低聚产生高纯度和可变量比值的1-辛烯和1-己烯的方法。

发明内容

[0006] 本文公开了用于乙烯的低聚以产生1-己烯或1-辛烯的催化剂组合物,该催化剂组合物包含:

[0007] 铬化合物;

[0008] 下式的NPNPN配体:

[0009] $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$

[0010] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢,卤素,氨基,三甲基甲硅烷基或 C_1 - C_{20} 烷基,优选地直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、苯基、 C_6 - C_{20} 芳基或 C_6 - C_{20} 烷基取代的苯基,可选地其中,配体是环状衍生物(cyclic derivative),其中配体中的P或N原子中的至少一个是环体系(cyclic system)的成员,或者NPNPN配体的任何环状衍生物,其中NPNPN配体中的P或N原子中的至少一个是环体系的成员,环体系通过取代由配体的一种或多种构成化合物(组成化合物,consitituent compound)形成;以及

[0011] 活化剂或助催化剂。

[0012] 还公开了用于乙烯的低聚的方法,包括在有效产生1-己烯或1-辛烯的乙烯低聚条件下使乙烯与上述催化剂组合物接触。

[0013] 本文进一步公开了通过结合至少以下各项获得的催化剂组合物:

[0014] 铬化合物;

[0015] 下式的NPNPN配体:

[0016] $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$,

[0017] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、卤素、氨基、三甲基甲硅烷基或 C_1 - C_{20} 烷基、优选地直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、苯基、 C_6 - C_{20} 芳基或 C_6 - C_{20} 烷基取代的苯基,可选地其中,配体是环状衍生物(cyclic derivative),其中配体中的P或N原子中的至少一个是环体系(cyclic system)的成员,或者NPNPN配体的任何环状衍生物,其中NPNPN配体中的P或N原子中的至少一个是环体系的成员,环体系通过取代由配体的一种或多种构成化合物形成;以及

[0018] 活化剂或助催化剂。

[0019] 另外,本文公开了产生1-己烯和1-辛烯的乙烯低聚反应,其中,对1-己烯或1-辛烯的选择性是至少约90%。

[0020] 本文还公开了由乙烯低聚方法获得的直链 α 烯烃组合物,其中,1-己烯与1-辛烯的重量比是至少约0.2至约8。

具体实施方式

[0021] 本发明人发现了用于乙烯的低聚以产生1-己烯或1-辛烯(即己烯、1-辛烯)或包含前述的一种或两种的组别的催化剂组合物。该催化剂组合物包含(i)铬化合物;(ii)式 $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$ 的NPNPN配体和(iii)活化剂或助催化剂。该催化剂组合物可用于乙烯的低聚以产生1-己烯或1-辛烯的方法。本发明人进一步发现当将该催化剂组合物用于该方法时,可以产生具有优异的选择性、产率和纯度的1-己烯或1-辛烯。此外,可以产生包含1-己烯和1-辛烯的组合,其中,可以预先确定1-己烯与1-辛烯的重量比在约0.1至约10、优选地约0.2至约8、更优选地约0.3至约7的范围内。

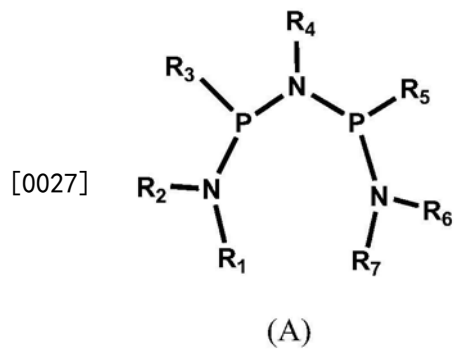
[0022] 铬化合物是Cr (II) 或Cr (III) 的有机盐、无机盐、配位络合物或有机金属络合物。在实施方式中, 铬化合物是有机金属络合物, 优选地是Cr (II) 或Cr (III) 的有机金属络合物。铬化合物的实例包括乙酰丙酮铬 (III)、辛酸铬 (III)、CrCl₃ (四氢呋喃)₃、2-乙基己酸铬 (III)、六羰基化铬、氯化铬 (III)、苯 (三羰基)-铬。可以使用包含前述铬化合物中的至少一种的组合。

[0023] 在NPNPN配体中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷可以各自独立地是氢、卤素、氨基、三甲基甲硅烷基或C₁-C₂₀烃基。优选地, C₁-C₂₀烃基是直链或支链C₁-C₁₀烷基、苯基、C₆-C₂₀芳基或C₆-C₂₀烷基取代的苯基。更优选地, 各R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷独立地是氢 (H)、氯 (Cl)、甲基 (Me)、乙基 (Et)、异丙基 (ⁱPr)、叔丁基 (^tBu)、正己基 (C₆H₁₁) 或苯基 (Ph)。

[0024] 可选地, 配体可以是环状衍生物, 其中配体中的P或N原子中的至少一个是环体系的成员, 或者NPNPN配体的任何环状衍生物, 其中NPNPN配体中的P或N原子中的至少一个是环体系的成员。环体系可以通过取代由NPNPN配体的一个或多个构成化合物形成, 即通过形式上移除每构成化合物两个整个基团R₁-R₇ (如限定的)、来自两个基团R₁-R₇ (如限定的) 或整个基团R₁-R₇ (如限定的) 中的每个的一个原子、和来自另一基团R₁-R₇ (如限定的) 的原子, 以及通过每构成化合物一个共价键, 连接形式上如此产生的不饱和位点以提供与初始存在于给定位点相同的价态。

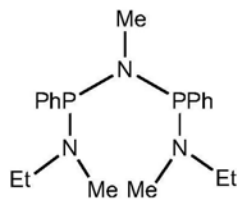
[0025] 具体的合适的NPNPN配体是Et (Me) N-P (Ph) -N (Me) -P (Ph) -N (Me) Et、C₆H₁₁ (Me) N-P (Ph) -N (Me) -P (Ph) -N (Me) C₆H₁₁、ⁱPr (Me) N-P (Ph) -N (Me) -P (Ph) -N (Me) ⁱPr、H (^tBu) N-P (Ph) -N (Me) -P (Ph) -N (^tBu) H、(C₆H₁₁)₂N-P (Ph) -N (Me) -P (Ph) -N (C₆H₁₁)₂、ⁱPr (Ph) N-P (Ph) -N (Me) -P (Ph) -N (Ph) ⁱPr、H (Ph) N-P (Ph) -N (Me) -P (Ph) -N (Ph) H、H (ⁱPr) N-P (Ph) -N (ⁱPr) -P (Ph) -N (ⁱPr) H、Et (Me) N-P (Ph) -N (C₆H₁₁) -P (Ph) -N (Me) Et和Et (Me) N-P (Me) -N (Me) -P (Me) -N (Me) Et。可以使用包括前述NPNPN配体中的至少一种的组合。

[0026] 通过以下结构式 (A) 也可以示出NPNPN配体的结构:

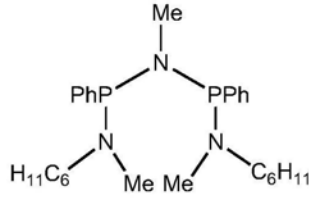


[0028] 其中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷如以上所限定。

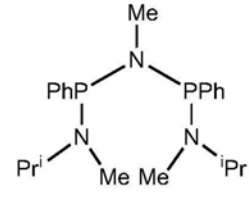
[0029] 在以下结构式 (A1) 至 (A10) 中示出了NPNPN配体的具体实例的结构。



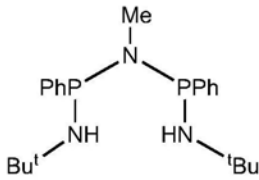
(A1)



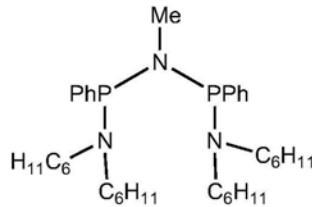
(A2)



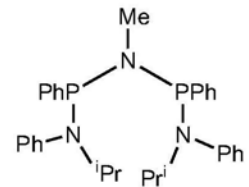
(A3)



(A4)

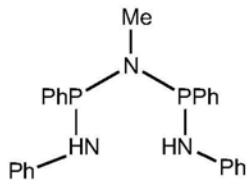


(A5)

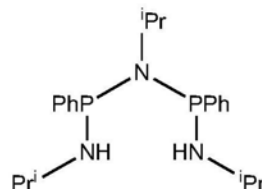


(A6)

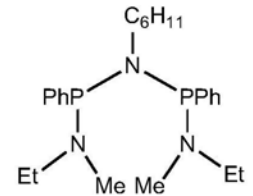
[0030]



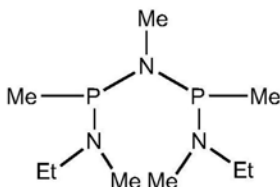
(A7)



(A8)

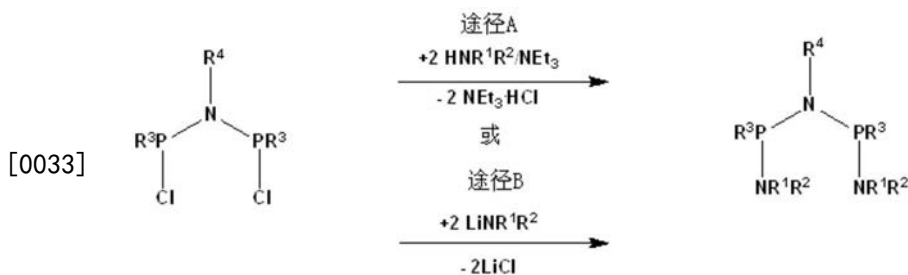


(A9)



(A10)

[0031] 可以使用式(A1)至(A10)中的至少一种的组合。

[0032] 可以通过本领域技术人员已知的合成方式制造NPNP配体。在一些实施方式中,通过方案1中所示的反应途径可获得(R¹)(R²)N-P(R³)-N(R⁴)-P(R⁵)-N(R⁶)(R⁷)配体。

方案1

[0034] 在方案1中,R¹至R⁴具有如上所述的含义。

[0035] 活化剂(本领域中也称为助催化剂)是铝化合物,例如三甲基铝、三乙基铝、三异丙

基铝、三异丁基铝、氯化二乙基铝、倍半乙基氯化铝、二氯化乙基铝、甲基铝氧烷。可以使用不同的铝化合物的组合。可以使用包含前述铝化合物中的至少一种的组合。在一些实施方式中,活化剂优选是改性的甲基铝氧烷,更优选是MMAO-3A (CAS登记号146905-79-5),其是由Akzo Nobel可获得的在包含7%铝的甲苯溶液中的3A类的改性的甲基铝氧烷,其对应于约18%的MMAO-3A浓度。

[0036] 催化剂组合物可以进一步包含溶剂。示例性的溶剂是芳香族烃、直链和环状脂肪族烃、直链烯烃、醚等。可以使用包含上述溶剂的至少一种的组合。优选地,溶剂是甲苯、氯苯、邻二氯苯、溴苯、氯环己烷、氯己烷、多种卤化的芳香族混合物,或包含前述的至少一种的组合。甲苯溶剂是更优选的。

[0037] 铬化合物的浓度可以根据使用的特定化合物和期望的反应速率改变。在一些实施方式中,铬化合物的浓度是约0.01至约100毫摩尔/升 (mmol/l)、约0.01至约10mmol/l、约0.01至约1mmol/l、约0.1至约100mmol/l、约0.1至约10mmol/l、约0.1至约1.0mmol/l、约1至约10mmol/l,以及约1至约100mmol/l。优选地,铬化合物的浓度是约0.1至约1.0mmol/l。

[0038] 配体/Cr摩尔比可以是约0.5至50、约0.5至5、约0.8至约2.0、约1.0至5.0、或者优选约1.0至约1.5。

[0039] Al/Cr摩尔比可以是约1至约1000、约10至约1000、约1至500、约10至500、约10至约300、约20至约300或优选地50至约300。

[0040] 在一些实施方式中,催化剂组合物包含乙酰丙酮铬(III)作为铬化合物;Et (Me) N-P (Ph) -N (Me) -P (Ph) -N (Me) Et作为NPNPN配体;和MMAO-3A作为活化剂。

[0041] 可以在用于乙烯的低聚的方法中使用本文公开的催化剂组合物。在实施方式中,方法包括在有效产生1-己烯或1-辛烯的乙烯低聚条件下,使乙烯与催化剂组合物接触。本领域技术人员将理解乙烯低聚以产生1-己烯可以通过乙烯的三聚,以及乙烯低聚以产生1-辛烯可以通过乙烯的四聚。

[0042] 乙烯的低聚可以在约1至约200巴、约10至约200巴、约10至约100巴、约20至约70巴,以及约10至50巴的压力下进行。优选地,低聚是在约20至约70巴的压力下。

[0043] 乙烯的低聚还可以在约10至约200°C、约20至约100°C、约30至约100°C、约40至约100°C、约40至约80°C、优选约40至约70°C的温度下进行。

[0044] 在另一实施方式中,连续、半连续或间断地执行该方法。

[0045] 通常在合适的反应器中执行该方法。通常在反应器中的执行该方法花费的时间也称为停留时间(residence time)。该方法的平均停留时间可以是约10分钟至约20小时、约20分钟至约20小时、约1小时至约16小时、约1小时至约8小时、优选约1至约4小时。

[0046] 本领域的技术人员可以理解,还可以将对于催化剂组合物为必需的组分的铬化合物、NPNPN配体和活化剂视为起始材料。因而,在不受具体理论约束的情况下,当,例如将这三种组分通过混合接触时,它们可以经历转换或转化,从而经常形成催化剂组合物。因此通过结合至少以下各项可以获得催化剂的有利特征:铬化合物;式(R¹) (R²) N-P (R³) -N (R⁴) -P (R⁵) -N (R⁶) (R⁷) 的NPNPN配体,其中,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆和R₇如以上所限定;以及活化剂或助催化剂。

[0047] 出乎意料地,发现通过该催化剂组合物和用于乙烯的低聚产生1-己烯或1-辛烯的方法,可以显著克服现有的催化剂和方法的缺点。尤其出乎意料的和未预料到的是发现了

1-己烯和1-辛烯的重量比可以变化至相当大的程度。在不受具体理论约束的情况下,相信通过有利地选择NPNPN配体中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 可以控制该变化。在实施方式中,1-己烯与1-辛烯的重量比在约0.1至约10、优选约0.2至约8、更优选约0.3至约7的范围内。1-己烯与1-辛烯的重量比可以在约0.1至约9、约0.1至约8、约0.1至约7、约0.1至约6、约0.2至约10、约0.2至约9、约0.2至约7、约0.2至约6、约0.3至约10、约0.3至约9、约0.3至约8或约0.3至约6的范围内。1-己烯与1-辛烯的重量比还可以是至少约0.1、约0.2、约0.3、约0.4、约0.5、约0.6、约0.7、约0.8、约0.9或约1。1-己烯与1-辛烯的重量比可以是高达至约10、约9、约8、约7、约6、约5、约4、约3、约2、约1.5或约1.2。

[0048] 如以上所讨论的,本文公开的方法和催化剂组合物使得能够高选择性地产生 C_6 和 C_8 部分。此外,在 C_6 或 C_8 部分内,对于对应的LA0的选择性升高。从而,没有观察到宽的LA0产物分布,并可以选择性产生具体的直链 α -烯烃,即1-己烯或1-辛烯。由于对于1-己烯或1-辛烯的高选择性导致较高的产物纯度,这种高选择性是有利的特征,从而避免了对于在分离设备组中的另外纯化步骤的需要。该催化剂组合物和方法的进一步有利的特征包括抑制导致不期望的聚合物形成的乙烯聚合、更温和的反应条件,以及由此导致的较低的设备资金成本和操作及能量成本。另外,相对简单的、直接的方法设计是可能的。

[0049] 在另一实施方式中,对1-己烯或1-辛烯的选择性可以是至少约75%、约80%、约85%、约90%、约95%、约96%、约97%、约98%或约99%。至少约90%的选择性是优选的。

[0050] 为了可以更有效地理解本文公开的发明,提供了以下实施例。这些实例仅是用于示出目的,而不应以任何方式将其解释为限制本发明。

[0051] 实施例

[0052] 实施例1:配体(A1)-(A10)的制备

[0053] 1.1途径A,一般流程(参考方案1)

[0054] 在约0°C下将溶解于甲苯中的3mmol的双(氯膦基)胺 $RP(C1)N(R')P(C1)R$ 缓慢转移至8mmol的适当的仲胺或伯胺、6mmol NEt_3 和甲苯的混合物中。在40°C下搅拌溶液24小时,其因此变得浑浊。在所有的挥发性化合物蒸发之后,将残留放入热的正己烷中并过滤。蒸发溶剂产生无色的油或固体。根据需要可以从乙醇或正戊烷中再结晶产物以增加纯度。

[0055] 1.2途径B,一般流程(参考方案1)

[0056] 在约0°C下用在 Et_2O 中的等摩尔量的 $MeLi$ 锂化6mmol适当的仲胺。然后在室温下搅拌溶液6小时,再次冷却至约0°C并用3mmol的双(氯膦基)胺 $RP(C1)N(R)P(C1)R$ 的醚溶液处理,以及在室温下另外搅拌24小时。工作过程(工作进程,Workup)等于途径A。

[0057] 通过修改R. Jefferson, J. F. Nixon, T. M. Painter, R. Keat, L. Stobbs J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1414-1419的过程制备前体 $PhP(C1)N(Me)P(C1)Ph$ 。

[0058] 将相同的流程用于 $PhP(C1)N(C_6H_{11})P(C1)Ph$ ($Me_3SiN(C_6H_{11})SiMe_3$ 代替 $Me_3SiN(Me)SiMe_3$)、用于 $PhP(C1)N(^iPr)P(C1)Ph$ ($Me_3SiN(^iPr)SiMe_3$ 代替 $Me_3SiN(Me)SiMe_3$),以及用于 $MeP(C1)N(Me)P(C1)Me$ ($MePCl_2$ 代替 $PhPCl_2$)。

[0059] 根据Y. Hamada, Y. Yamamoto, H. Shimizu J. Organomet. Chem. 1996, 510, 1-6进行 $Me_3SiN(^iPr)SiMe_3$ 和 $Me_3SiN(C_6H_{11})SiMe_3$ 的制备。

[0060] 因此,制备配体(A1)至(A10)。这些的特征如下:

[0061] $Et(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)Et$ (A1), 途径A, $^{31}P-NMR$ C_6D_6 : 101.6;

101.9ppm, 异构体;

[0062] $C_6H_{11}(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)C_6H_{11}(A2)$, 途径B, $^{31}P-NMR$ C_6D_6 : 98.2; 99.6ppm, 异构体;

[0063] $^iPr(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)^iPr(A3)$, 途径A, $^{31}P-NMR$ C_6D_6 : 99.5; 100.3ppm, 异构体;

[0064] $H(^tBu)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(^tBu)H(A4)$, 途径A, $^{31}P-NMR$ C_6D_6 : 64.6ppm, 分离的主要异构体;

[0065] $(C_6H_{11})_2N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(C_6H_{11})_2(A5)$, 途径B, $^{31}P-NMR$ C_6D_6 : 87.8; 88.1ppm, 异构体;

[0066] $^iPr(Ph)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Ph)^iPr(A6)$, 途径B, $^{31}P-NMR$ C_6D_6 : 98.7; 100.2ppm, 异构体;

[0067] $H(Ph)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Ph)H(A7)$, 途径A, $^{31}P-NMR$ C_6D_6 : 70.0; 73.3ppm, 异构体;

[0068] $H(^iPr)N-P(Ph)-N(^iPr)-P(Ph)-N(^iPr)H(A8)$; $^{31}P-NMR$ C_6D_6 : 60.6ppm, 分离的主要异构体;

[0069] $Et(Me)N-P(Ph)-N(C_6H_{11})-P(Ph)-N(Me)Et(A9)$, 途径A, $^{31}P-NMR$ C_6D_6 : 93.4; 85.9ppm, 异构体;

[0070] $Et(Me)N-P(Me)-N(Me)-P(Me)-N(Me)Et(A10)$, 途径A, $^{31}P-NMR$ C_6D_6 : 84.0ppm宽, 异构体。

[0071] 实施例2, : 催化剂制备; 一般流程。

[0072] 在惰性气氛下, 以1.25的配体与Cr比值将合适的量的配体和乙酰丙酮铬(III)作为铬前体, 称重并填充到Schlenk管中。添加75mL体积的无水溶剂(参见表1的细节)并借助于磁力搅拌器搅拌溶液。在Cr化合物和对应的配体溶解之后, 添加5mL的MMA0-3A的溶液(7wt%Al在己烷(Akzo)中)。立即将溶液转移至反应器中并开始反应。当达到乙烯的最大吸收(80g)时, 或者当在预定时间之后通过关闭乙烯进口阀时, 停止反应, 冷却至室温, 减压并打开反应器。

[0073] 用稀释的HCl猝灭(骤冷, quench)液体产物混合物, 并通过已知量的十二氢三亚苯(dodecahydrotriphenylene)内标使用气相色谱仪分析。过滤、干燥并称重任何固体副产物, 即蜡、聚乙烯。

[0074] 标准反应条件是: $p_{\text{乙烯}}=30$ 巴, $T=60^\circ C$, 助催化剂=5mL MMA0-3A(7wt%Al在己烷中), 75mL溶剂, $n_{Cr}=0.034$ mmol, $[配体]/[Cr]=1.25$ mol/mol。

[0075] 实施例3: 低聚方法

[0076] 如下执行标准的乙烯低聚反应:

[0077] 在执行任何实验之前, 在降低的压力下将300mL压力反应器加热至 $100^\circ C$ 若干小时以消除痕量的水、氧和氧化杂质。

[0078] 然后通过喷射干燥的氩气惰化反应器(配备有汲取管(dip tube)、热电偶套管、夹杂空气搅拌器、冷却旋管、用于温度、压力和搅拌器速度的控制单元)(所有都钩住数据采集体系)。通过在天平上放置铝压缩气体气瓶(aluminum, pressurized gas cylinder)保持等压乙烯供应。借助于计算机化数据采集体系经由气瓶随时间的重量损失监测乙烯消耗。

[0079] 低聚结果

[0080] 表1总结了在这些标准条件下,以及使用通过NPNP-配体结构(A1)-(A10)制备的催化剂体系的乙烯低聚实验运行的结果。表格示出了液相中以wt.%为单位的对于C4、C6、C8和C10+烯烃部分的各自选择性。括号中的数字表示在总的C6/C8部分中的各直链 α -烯烃的wt.-%。这些LA0纯度通常是有利地高的,同时通过基团R¹与R⁷强有力地确定1-己烯和1-辛烯之间的比值,并因此可以通过选择取代基将其改变至相当大的程度。此外,通过改变溶剂可以实现1-C6/1-C8-LA0比值的合理微调。C10+部分有利地用作用于清洁设备的副产物蜡和聚乙烯的反应器冲洗介质。

[0081] 表1:使用NPNP配体(A1)至(A10)的催化测试的结果

配体号 (A_)	溶剂	时间为分钟	产物 g	固体 g	C4, wt%	C6 (1-C6), wt%	C8 (1-C8), wt%	C10+, wt%	比值 (g 1-C6) 与 (g 1-C8) **
1*	C ₆ H ₅ Cl	25	80	0.3	0.6	39.2 (94.9)	37.5 (99.2)	22.7	1.00
1	甲苯	30	80	0.5	0.7	26.0 (90.3)	56.3 (99)	17.0	0.42
2	C ₆ H ₅ Cl	35	80	1.0	1.0	41.2 (90.7)	45.4 (99.3)	12.4	0.86
2	甲苯	15	80	0.8	0.8	42.1 (91.4)	43.9 (99)	13.2	0.88
3	C ₆ H ₅ Cl	30	80	0.9	0.8	39.2 (91.5)	46.6 (99.3)	13.4	0.78
3	甲苯	60	35	1.9	1.3	33.6 (89.6)	57.1 (99.3)	8.0	0.53
4	C ₆ H ₅ Cl	35	80	9.0	0.6	67.0 (98.2)	19.8 (99.4)	12.6	3.34
4	甲苯	30	80	8.0	0.4	65.6 (98.5)	23.4 (99.4)	10.6	2.78
5	C ₆ H ₅ Cl	30	80	3.0	0.6	69.9 (98.4)	11.7 (99.2)	10.8	5.93
6	C ₆ H ₅ Cl	20	80	3.7	1.8	58.5 (92.4)	30.7 (99.3)	9.0	1.77
7	C ₆ H ₅ Cl	60	19	9.1	0.5	53.6 (84.9)	28.2 (98.5)	17.7	1.64
8	C ₆ H ₅ Cl	60	25	2.7	1.4	61.1 (97)	24.9 (99)	12.6	2.40
9	C ₆ H ₅ Cl	45	80	2.5	0.8	46.8 (97.1)	38.5 (99)	13.9	1.19
9	甲苯	50	80	0.4	0.8	39.5 (98.1)	44.4 (99.3)	15.3	0.88
10	C ₆ H ₅ Cl	60	50	1.9	1.6	47.2 (93.9)	43.0 (99.1)	8.2	1.04

[0082] *20巴

[0084] **比值(g 1-C6)与(g 1-C8)**=(C6*(1-C6)/100)/(C8*(1-C8)/100)

[0085] 结果示出LA0纯度通常是有利地高的,同时1-己烯和1-辛烯之间的比值根据基团R¹与R⁷改变。因此,可以通过选择取代基将比值改变至相当大的程度。还可以通过选择基团R¹与R⁷将比值调节至预定值。此外,可以通过选择溶剂实现1-C6/1-C8-LA0比值的合理微调。C10+部分有利地用作用于清洁设备的副产物蜡和聚乙烯的反应器冲洗介质。关于后者,结果示出形成的固体的量是有利地低的。

[0086] 通过以下实施方式进一步示出本发明。

[0087] 实施方式1:一种用于乙烯的低聚以产生1-己烯或1-辛烯的催化剂组合物,该催化剂组合物包含:铬化合物;式(R¹)(R²)N-P(R³)-N(R⁴)-P(R⁵)-N(R⁶)(R⁷)的NPNP配体,其中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷各自独立地是氢、卤素、氨基、三甲基甲硅烷基或C₁-C₂₀烃基、优选地直链或支链C₁-C₁₀烷基、苯基、C₆-C₂₀芳基或C₆-C₂₀烷基取代的苯基,可选地其中,配体是环状衍生物(cyclic derivative),其中配体中的P或N原子中的至少一个是环体系(cyclic system)的成员,或者NPNP配体的任何环状衍生物,其中NPNP配体的P或N原子中的至少一个是环体系的成员,环体系通过取代由配体的一种或多种构成化合物形成;以及活化剂或助催化剂。

[0088] 实施方式2:根据实施方式1的催化剂组合物,其中,铬化合物包括Cr(II)或Cr(III)的有机盐、无机盐、配位络合物或有机金属络合物。

[0089] 实施方式3:根据实施方式1或2的催化剂组合物,其中,铬化合物包括乙酰丙酮铬(III)、辛酸铬(III)、CrCl₃(四氢呋喃)₃、2-乙基己酸酯铬(III)、六羰基化铬、氯化铬(III)、苯(三羰基)-铬,或者包括前述的至少一种的组合。

[0090] 实施方式4:根据实施方式1至3中任一项或多项的催化剂组合物,其中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷各自独立地是氢、氯、甲基(Me)、乙基(Et)、异丙基(ⁱPr)、叔丁基(^tBu)、正己基、苯基(Ph)。

[0091] 实施方式5:根据实施方式1至4中任一项或多项的催化剂组合物,其中,活化剂或助催化剂包括三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、氯化二乙基铝、倍半乙基氯化铝、二氯化乙基铝、甲基铝氧烷、优选改性的甲基铝氧烷、更优选MMAO-3A,或者包括前述的至少一种的组合。

[0092] 实施方式6:根据实施方式1至5中任一项或多项的催化剂组合物,其中,配体包括Et(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)Et、C₆H₁₁(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)C₆H₁₁、ⁱPr(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)ⁱPr、H(^tBu)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(^tBu)H、(C₆H₁₁)₂N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(C₆H₁₁)₂、ⁱPr(Ph)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Ph)ⁱPr、H(Ph)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Ph)H、H(ⁱPr)N-P(Ph)-N(ⁱPr)-P(Ph)-N(ⁱPr)H、Et(Me)N-P(Ph)-N(C₆H₁₁)-P(Ph)-N(Me)Et、Et(Me)N-P(Me)-N(Me)-P(Me)-N(Me)Et,或者包括前述的至少一种的组合。

[0093] 实施方式7:根据实施方式1至6中任一项或多项的催化剂组合物,进一步包含溶剂,优选地其中,溶剂是甲苯、氯苯、邻二氯苯、溴苯、氯环己烷、氯己烷、多种卤化芳香族混合物,或者包括前述的至少一种的组合。

[0094] 实施方式8:根据实施方式1至7中任一项或多项的催化剂组合物,其中,铬化合物的浓度是约0.01至约10mmol/l、优选约0.1至约1.0mmol/l。

[0095] 实施方式9:根据实施方式1至8中任一项或多项的催化剂组合物,其中,配体/Cr摩

尔比是约1.0至约5.0、优选约1.0至约1.5。

[0096] 实施方式10:根据实施方式1至9中任一项或多项的催化剂组合物,其中,Al/Cr摩尔比是约1至约500、优选约50至约300。

[0097] 实施方式11:根据实施方式1至10中任一项或多项的催化剂组合物,其中,铬化合物是乙酰丙酮铬(III);NPNP配体是Et(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)Et;以及活化剂或助催化剂是MMAO-3A。

[0098] 实施方式12:一种用于乙烯的低聚的方法,包括在有效产生1-己烯或1-辛烯的乙烯低聚条件下,使乙烯与实施方式1-11中任一项的催化剂组合物接触。

[0099] 实施方式13:根据实施方式12的方法,其中,接触是在约10至约100巴、优选地约20至约70巴的压力下。

[0100] 实施方式14:根据实施方式12或13的方法,其中,接触是在约30°C至100°C、优选地约40°C至约70°C的温度下。

[0101] 实施方式15:根据实施方式12至14中任一项或多项的方法,其中,平均停留时间是约10分钟至约20小时。

[0102] 实施方式16:根据实施方式12至15中任一项或多项的方法,其中,1-己烯与1-辛烯的重量比在约0.1至10、优选地约0.2至8的范围内。

[0103] 实施方式17:一种催化剂组合物,通过结合至少以下各项获得:铬化合物;式(R¹)(R²)N-P(R³)-N(R⁴)-P(R⁵)-N(R⁶)(R⁷)的NPNP配体,其中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷各自独立地是氢,卤素,氨基,三甲基甲硅烷基或C₁-C₂₀烃基,优选直链或支链C₁-C₁₀烷基、苯基、C₆-C₂₀芳基或C₆-C₂₀烷基取代的苯基,可选地其中,配体是环状衍生物(cyclic derivative),其中配体中的P或N原子中的至少一个是环体系(cyclic system)的成员,或者NPNP配体的任何环状衍生物,其中NPNP配体中的P或N原子中的至少一个是环体系的成员,环体系通过取代由配体的一种或多种构成化合物形成;以及活化剂或助催化剂。

[0104] 实施方式18:一种产生1-己烯和1-辛烯的乙烯低聚反应,其中,对于1-己烯或1-辛烯的选择性是至少约90%。

[0105] 实施方式19:根据权利要求18的乙烯低聚反应,包括基于铬的催化体系。

[0106] 实施方式20:根据实施方式19的乙烯低聚反应,其中,基于铬的催化体系包含:

[0107] 铬化合物;

[0108] 下式的NPNP配体:

[0109] (R¹)(R²)N-P(R³)-N(R⁴)-P(R⁵)-N(R⁶)(R⁷)

[0110] 其中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷各自独立地是氢,卤素,氨基,三甲基甲硅烷基,C₁-C₂₀烃基,优选直链或支链C₁-C₁₀烷基、苯基、C₆-C₂₀芳基、C₆-C₂₀烷基取代的苯基、可选地其中,配体是环状衍生物(cyclic derivative),其中配体中的P或N原子中的至少一个是环体系(cyclic system)的成员,或者NPNP配体的任何环状衍生物,其中NPNP配体中的P或N原子中的至少一个是环体系的成员,环体系通过取代由配体的一种或多种构成化合物形成;以及活化剂或助催化剂。

[0111] 实施方式21:一种由乙烯低聚方法获得的直链 α 烯烃组合物,其中,1-己烯与1-辛烯的重量比是至少约0.2至约8。

[0112] 实施方式22:根据实施方式21的直链 α 烯烃组合物,其中,1-己烯与1-辛烯的重量

比是至少约1.64至约5.93。

[0113] 实施方式23:根据实施方式22的直链 α 烯烃组合物,其中,1-己烯与1-辛烯的重量比是至少约5.93。

[0114] 除非上下文另有明确规定,否则单数形式“一个”、“一种”、和“该”包括复数指示物。“或”是指“和/或”。

[0115] 涉及相同的组分或特性的所有范围的端点是包括在内的并且是可独立地结合的(例如,“小于或等于约25wt%,或5wt%至约20wt%”的范围包括端点以及“5wt%至约25wt%”范围的所有中间值等)。除了更宽范围之外的较窄范围或更具体的组的公开并不表示对较宽范围或较大组的放弃。

[0116] 除非另有定义,否则在本文中使用的技术和科学术语具有与本发明所属领域的技术人员通常理解的相同的含义。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。

[0117] 所有引用的专利、专利申请、及其他参考通过引用以它们的全部内容合并于此。然而,如果本申请中的术语与所并入的参考文献中的术语矛盾或冲突,则来自本申请的术语优先于来自所并入的参考文献的冲突术语。

[0118] 虽然已经参考示例性实施方式已经描述了本发明,但是本领域技术人员应当理解的是在没有偏离本发明范围的情况下,可以进行各种改变,并且等效价物可以替换其要素。另外,可以进行许多修改以使特定情形或材料适合于本发明的教导而不偏离它们的必需的范围。