

一种后过渡金属催化剂催化乙烯低聚动力学研究*

姜 涛¹ 闫卫东² 王 航¹ 刘彬彬³ 徐文清³ 马建江³ 胡友良^{1**}

(¹中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

(²河北工业大学化工学院高分子科学与工程研究所 天津 300130)

(³新疆独山子石化公司研究院 独山子 833600)

摘 要 设计并合成了一种新型的后过渡金属铁络合物 $[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ ($\text{Ar} = 2,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$), 研究了该络合物/甲基铝氧烷(MAO)催化乙烯低聚, 讨论了低聚反应温度、Al/Fe 摩尔比、催化剂浓度、反应压力等对催化剂活性及反应速率的影响. 本催化剂的最大特点是活性高(在 30℃, 3.0 MPa 时活性可达 $4.26 \times 10^8 \text{ g oligomer} \cdot \text{molFe} \cdot \text{h}^{-1}$)、初速度大, 动力学曲线为衰减型.

关键词 乙烯低聚, 后过渡金属催化剂, α -烯烃, 反应动力学

线性 α -烯烃作为一种重要的化工原料, 在线性低密度聚乙烯、表面活性剂、聚 α -烯烃润滑油等领域有着广泛的应用, 其需求量迅速增长. 工业上线性 α -烯烃的来源主要通过乙烯低聚制得, 而催化剂则是该工艺的关键技术. 目前已经工业化的乙烯低聚催化剂主要有烷基铝催化剂 (Chevron 和 Amoco 工艺)、镍催化剂 (SHOP 工艺)、钴催化剂 (日本出光工艺)、铬催化剂 (Phillips 工艺) 等^[1]. 我国虽从 70 年代开始以蜡裂解法生产 α -烯烃, 然而到目前为止尚无以乙烯低聚为基础的 α -烯烃的生产, 国内所需的 α -烯烃主要通过进口. 近年来乙烯低聚催化剂的研究取得了较大的进展, 1998 年美国化学家 Brookhart 教授^[2] 和英国化学家 Gibson 教授^[3] 各自独立发现了一类新型的铁、钴烯烃聚合催化剂, 通过减小配体芳胺邻位取代基的位阻可以使其应用于乙烯低聚, 具有超高活性和对 α -烯烃的高选择性 (>99%). 本文考虑到影响乙烯低聚催化剂性能的因素除配体取代基的位阻效应外还有电子效应, 所以在芳胺的对位引入供电子基团 (CH_3), 以 MAO 为助催化剂, 考查了影响该络合物/MAO 催化乙烯低聚的各种因素.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,6-二乙酰吡啶, Aldrich 公司, 未经处理直接

使用. 2,4-二甲基苯胺, 北京化工厂, 未经处理直接使用. 乙烯 (聚合级), 北京燕山石化公司提供, 未经处理直接使用. 甲基铝氧烷 (MAO), Albemarle 公司产品, 1.4 mol/L 的甲苯溶液. 甲苯, 化学纯, 北京化工厂, 经分子筛脱水后氮气保护下加入金属钠回流至二苯甲酮变蓝, 用前蒸出. 四氢呋喃, 化学纯, 北京化工厂, 氮气保护下加入金属钠回流, 用前蒸出. 10% 盐酸乙醇溶液, 自配. 500 mL 高压釜, KCF-0.5, 烟台科立自控设备研究所. ¹³C-NMR: DMX300, Bruke 公司. GC/MS, HP-5890/HP-5971, 惠普公司; 色谱柱: HP-1, 长 25 m, 内径 0.22 mm, 载气, He, FID 检测器.

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备 络合物 $[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ ($\text{Ar} = 2,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) 的结构式如图 1 所示, 参照文献 [2] 的方法合成. 配体 $[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}]$ ($\text{Ar} = 2,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) 的 ¹H-NMR (CDCl_3) 分析结果: $\delta = 8.40$ (d, Py-*m*-H), 7.87 (t, Py-*p*-H), 7.03 (m, Aryl), 6.60 (d, Aryl), 2.34 (s, N=C-CH₃), 2.33 (s, Aryl-*p*-CH₃), 2.10 (s, Aryl-*o*-CH₃). 元素分析结果: 理论值 (%): C 81.30; H 7.32; N 11.38; 测定值: C 80.92; H 7.38; N 11.28.

1.2.2 催化剂结构

1.2.2.1 常压低聚实验 装有磁力搅拌子且干

* 2001-06-22 收稿, 2001-07-12 修稿; 国家自然科学基金重点基金 (基金号 29734141) 和工程塑料国家重点实验室开放基金 (基金号 SKLEP0062) 及河北省教育厅 2001 年科学研究计划资助项目 (2001109); ** 通讯联系人

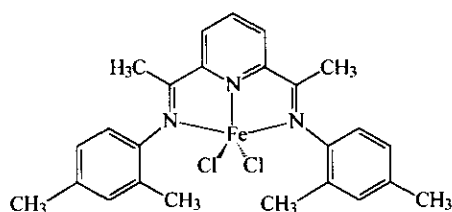


Fig. 1 The structure of $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$
(Ar = 2,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$)

燥的 250 mL 三口烧瓶,趁热抽真空、氮气置换数次后充入乙烯,依次加入定量的甲苯、MAO 和主催化剂,在规定的温度下进行低聚反应,反应体系的压力由电磁阀自动调节保持恒定.反应一定时间后,用质量分数为 10% 的酸化乙醇终止反应.催化剂的活性通过缓冲罐中乙烯的压力降求得.

1.2.2.2 高压实验 500 mL 的高压釜加热到 200℃ 抽真空 2 h,经氮气置换数次后充入乙烯,循环水冷却降温到预定温度,依次加入定量的甲苯、MAO,搅拌 2 min 后迅速加入主催化剂,在一定的温度和压力下进行低聚反应,反应结束后用冰浴降温、卸压,用质量分数为 10% 的酸化乙醇终止反应.催化剂的活性通过产物的重量求得.

1.2.2.3 低聚产物分析 低聚产物经水洗数次除去乙醇、MAO、盐酸,用无水 Na_2CO_3 干燥后,经 GC/MS 对产物 α -烯烃进行定量和定性分析.低聚产物的气相色谱如图 2 所示.

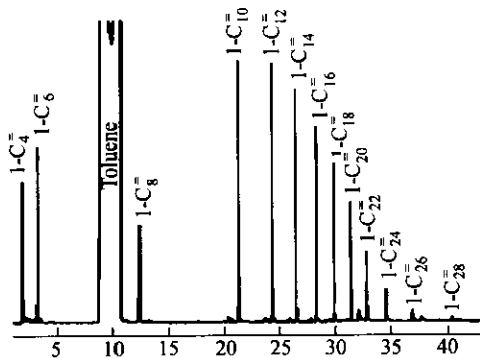


Fig. 2 Gas chromatograph of α -olefins prepared by ethylene oligomerization

Reaction conditions: Al/Fe molar ratio: 1500; reaction period: 30 min;
reaction pressure: 0.1 MPa; concentration of catalyst: 20 $\mu\text{mol/L}$;
reaction temperature: 30℃

工业上根据不同产物烯烃的沸点的不同,采用精馏塔将它们分开,如目前已经工业化的

Phillips 工艺,SHOP 工艺.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对低聚反应速率的影响

反应温度是影响低聚反应速率的重要参数之一,图 3 是不同温度下催化剂活性随时间变化的曲线.从图 3 可以看出温度对低聚反应速率有着显著的影响,在反应初始催化剂的活性迅速达到最大值,几乎没有诱导期,随反应时间的延长,催化剂的活性降低较快,动力学曲线是典型的衰减型.随反应温度的增加,催化剂的催化活性呈降低的趋势,这是因为一方面随着反应温度的提高,乙烯在溶剂中的浓度减小,使链增长速率减小,使反应活性降低^[4].另一方面,温度升高,增加了催化剂的双分子失活,使催化剂的活性降低.

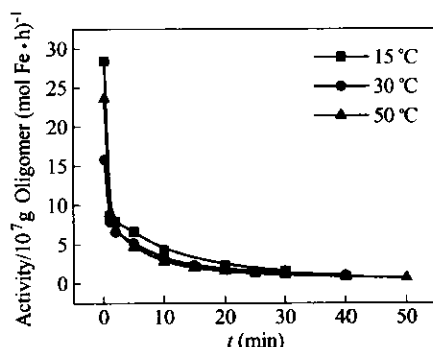


Fig. 3 The effect of reaction temperature on catalytic activity and oligomerization rate

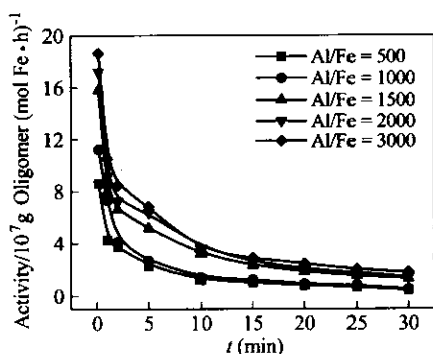


Fig. 4 The effect of Al/Fe molar ratio on catalytic activity and oligomerization rate

2.2 Al/Fe 摩尔比对低聚反应速率的影响

Al/Fe 摩尔比对低聚反应速率的影响见图 4.反应体系中的 MAO 除用于清除有害杂质和活化催化剂外,还可以对活性中心进行包裹,阻止催化

剂的双分子失活^[5]。由图4可以看出,当Al/Fe摩尔比从1000增加到1500时,催化剂的活性增加幅度较大。这是由于当Al/Fe摩尔比较低时,反应体系中加入的MAO不能有效地活化活性中心,导致催化剂的活性较低,当Al/Fe摩尔比大于1500时,随Al/Fe摩尔比的增加,催化剂的活性变化不大,这可能是此时活性中心浓度已经达到最大值。所以,对该催化剂来说,Al/Fe摩尔比选在1500比较合适。

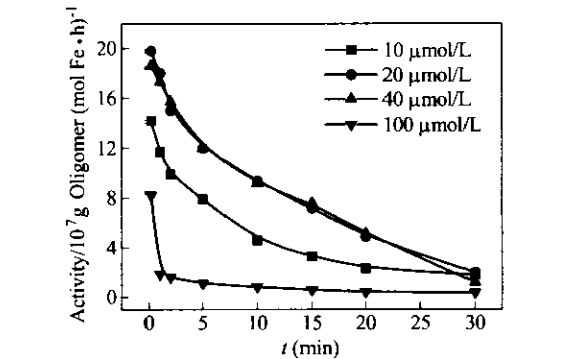


Fig. 5 The effect of catalytic concentration on catalytic activity and reaction rate

2.3 催化剂浓度对低聚反应速率的影响

由图5可以看出,催化剂浓度对催化剂活性和低聚反应速率有着重要的影响。随催化剂浓度的增加,反应速率呈先增加,后降低的趋势,在催化剂浓度为20~40 μmol/L时,催化剂活性最高。这可能是因为,在固定的Al/Fe摩尔比下,当催化剂的浓度较低时,加入到反应体系中的MAO的绝对量较少,不足以清除有害杂质和活化活性中心,这时MAO的不足可能是导致催化剂活性较低的主要原因;当催化剂浓度大于40 μmol/L时,由于

体系中活性中心浓度较高,导致活性中心失活速率增加。另外,随反应的进行,生成的产物浓度较大,对活性中心进行包裹,也可能导致催化剂活性降低。随催化剂浓度的增加,反应的速率变化较大,由图5可以看出,当催化剂浓度为100 μmol/L时,催化剂活性的衰减非常迅速,这也是因为活性中心的浓度较高,发生双分子失活所致。

2.4 反应压力对催化剂活性的影响

由表1可以看出,随反应压力的提高,催化剂的活性增大,这是由于随反应压力的增加,溶剂中乙烯的浓度增大,链增长速率增加所致。

Table 1 The effect of pressure on activity [*]	
Pressure (MPa)	Activity [*] / 10 ⁸ g oligomer (mol Fe·0.5 h) ⁻¹
4.0	2.13
2.0	1.70
1.0	1.22

^{*} All polymerizations ran for 30 min

综上所述,络合物{[(2-ArN=C(Me))₂-C₅H₃N]FeCl₂} (Ar=2,4-C₆H₄(CH₃)₂)/MAO是一种新型的乙烯低聚催化剂,其催化乙烯低聚具有超高活性,可达4.26×10⁸ g oligomer (mol Fe·h)⁻¹ (30℃, 4.0 MPa),其动力学曲线是典型的衰减型。随着反应温度的升高,催化剂的活性降低;随Al/Fe摩尔比的增加,催化剂的活性呈上升的趋势,Al/Fe摩尔比大于1500时,催化剂活性变化不大;随催化剂浓度的增加,催化剂的活性先增后降,20 μmol/L是较适宜的催化剂浓度;随反应压力的升高,催化剂的活性增大。

REFERENCES

1

Jiang T(姜涛), Yan W D(阎卫东), Liu L X(刘立新), Li Dan(李丹), Wu D Y(吴殿义). Chemical Industry and Engineering Progress, 2001, 20 (3): 17~20

2

Small B L, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1998, 120: 7143~7144

3

Britovsek G J P, Dorer B A, Gibson V C, Kimberley B S, Solan G A. WO 99/12981, 1999-03-18

4

Atiqullah M, Hammawa H, Hamid H. Eur Polym J, 1998, 34: 1511~1520

5

Huang J, Rempel G L. Prog Polym Sci, 1995, 26(3): 459~526

THE BEHAVIOR OF ETHYLENE OLIGOMERIZATION CATALYZED BY A NOVEL LATE METAL-TRANSITION CATALYST

JIANG Tao¹, YAN Weidong², WANG Hang¹, LIU Binbin³, XU Wenqing³, MA Jianjiang³, HU Youliang¹

(¹ State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for molecules, Institute of chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(² Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

(³ Research Institute of Dushanzi Petrochemical Co. PetroChina, Dushanzi 833600)

Abstract A new late metal-transition complex $[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{—C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ ($\text{Ar} = 2,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) was designed and synthesized. The behavior of ethylene oligomerization catalyzed by this complex with MAO as cocatalyst has been studied. The effects of temperature, Al/Fe molar ratio, the concentration of catalyst and ethylene pressure on the catalytic activity and the rate of oligomerization were investigated. It was found that the catalyst is characterized by its high activity (the maximum is up to 4.25×10^8 g oligomer/molFe·h at 30 °C, and 3.0 MPa) and high initial reaction rate. The kinetic curves obtained is of decay type.

Key words Ethylene oligomerization, Late transition metal catalyst, α -Olefin, Kinetics