

文章编号:1673-064X(2010)02-0061-04

Ni(II)/PNP 催化体系催化乙烯齐聚的研究

王力搏¹, 陈洁², 王斯晗¹, 张宝军¹, 姜涛³

(1. 中国石油化工研究院 大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714; 2. 齐齐哈尔大学 高分子材料系, 黑龙江 齐齐哈尔 160006; 3. 大庆石油学院 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163714)

摘要:合成了3种PNP配体,与Ni(II)形成催化剂,在助催化剂甲基铝氧烷(MAO)存在的条件下,催化乙烯齐聚.试验结果表明:镍系催化剂催化活性最高可达 $4.65 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$, α -烯烃选择性达76.40%.利用核磁共振氢谱、元素分析及质谱对配体及催化剂进行了结构表征.

关键词:乙烯齐聚;镍系催化体系;PNP配体

中图分类号:TE624.9;TQ221.21⁺¹ **文献标识码:**A

自从Shell公司的SHOP法^[1]工业化以来,镍系催化剂一直是乙烯齐聚领域的研发热点之一.目前镍系催化剂的配体包括:以N或P为配位原子的中性配体^[2-3]和由 N^+O 或 P^+O 构成的阴离子型配体^[4-5].

近年来,PNP双齿型配体因其优异的性能被广泛应用于乙烯齐聚^[6-9],特别是与三价铬构成的Cr(III)/PNP催化体系可用于高选择性齐聚合成1-己烯以及1-辛烯^[8-9],但将PNP配体应用于其他过渡金属催化体系却未见报道.本文拟合成3种PNP配体1,2,3,结构如图1所示,然后分别与后过渡金属Ni(II)络合形成Ni(II)/PNP催化剂 C_1 , C_2 , C_3 ,并对其齐聚性能进行评价.

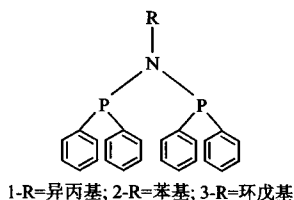


图1 PNP配体

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

一氯二苯基膦、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich公司,直接使用.聚合级乙烯和高纯氮气,大庆化工研究中心提

供,未经处理直接使用.甲基铝氧烷(MAO), Albemarle公司产品,1.4 mol/L 甲苯溶液.甲苯、二氯甲烷、三乙胺、苯胺、异丙胺、环戊胺,化学纯,分子筛脱水处理后使用.体积分数为10%的盐酸乙醇溶液,自配.2 L 高压釜,烟台科立自控设备研究所.

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备 配体1,2,3参考文献[7]的方法合成.

配体1的¹H-NMR(δ , CDCl_3 , TMS): 7.24 ~ 7.35 (m, 20H, Ar-H), 3.68 ~ 3.80 (m, 1H, CH), 1.14 (d, 6H, CH_3). 理论值($\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NP}_2$) (427.46): C, 75.86; H, 6.37; N, 3.28. 试验值: C, 75.56; H, 6.48; N, 3.21. EI-MS (70eV): m/z = 426.

配体2的¹H-NMR(δ , CDCl_3 , TMS): 6.62 ~ 7.31 (m, 25H, Ar-H). 理论值($\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NP}_2$) (461.15): C, 78.08; H, 5.46; N, 3.04. 试验值: C, 78.10; H, 5.53; N, 3.06. EI-MS (70eV): m/z = 462.

配体3的¹H-NMR(δ , CDCl_3 , TMS): 7.24 ~ 7.35 (m, 20H, Ar-H), 3.70 ~ 3.84 (m, 1H, CH), 1.21 ~ 1.85 (m, 8H, CH_2). 理论值($\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NP}_2$) (453.49). 试验值: C, 76.81; H, 6.45; N, 3.09. Found: C, 75.69; H, 6.53; N, 3.11. EI-MS (70eV): m/z = 452.

1.2.2 Ni(II)催化剂的合成 分别取配体1:16.2 mg

收稿日期: 2009-08-10

作者简介: 王力搏(1982-),男,硕士,工程师,现从事聚烯烃方向研究. E-mail: wlb459@petrochina.com.cn

(0.038 mmol)、配体 2:17.2 mg(0.038 mmol)和配体 3:17.7 mg(0.038 mmol)为溶解于 20 mL 精制过的二氯甲烷中,向该溶液中滴加 5 mL 溶解了 0.038 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的四氢呋喃溶液,溶液立即变红.在室温下搅拌 1.5 h,溶液体积明显减少,同时析出橙红色晶体.加入 15 mL 正戊烷,过滤,再以 5 mL 正戊烷淋洗,用氮气将产物干燥得到催化剂: $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3$.

催化剂 C_1 的元素分析:计算值(质量分数)C, 58.00%;H,5.23%;N,2.51%;测定值(质量分数)C, 58.13%;H,5.27%;N,2.56%. 质谱分析: m/z 为 559 (M^+).

催化剂 C_2 的元素分析:计算值(质量分数)C, 60.75%;H,4.59%;N,2.36%;测定值(质量分数)C, 60.63%;H,4.57%;N,2.29%. 质谱分析: m/z 为 593 (M^+).

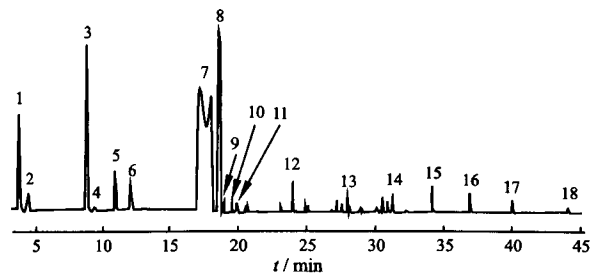
催化剂 C_3 的元素分析:计算值(质量分数)C, 59.53%;H,5.34%;N,2.39%;测定值(质量分数)C, 59.63%;H,5.37%;N,2.34%. 质谱分析: m/z 为 585 (M^+).

(3) 聚合实验

齐聚反应在 2 L 高压釜中进行,首先将高压釜加热到 130 $^{\circ}\text{C}$,然后抽真空 2 h,之后经氮气置换数次后充入乙烯,用循环水冷却降到预定温度,依次加入定量的溶剂、助催化剂,搅拌 2 min 后迅速加入催化剂,在指定的温度和压力下进行齐聚反应.反应结束后用冷却水降温并卸去高压釜压力,用质量分数为 10% 的酸化乙醇终止反应.

将反应产物计量后过滤,液相产物经气相色谱

仪[美国 Agilent Technologies 6890H (GC - FID) Network Gcssystem],典型的气相色谱图如图 2 所示.固体产物于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥至恒重,催化活性通过反应前后的质量变化求得.



1-丁烯;2-1-丁烯;3-1-己烯;4-n-己烯;5-甲基环戊烷;
6-亚甲基环戊烷;7-甲苯;8-1-辛烯;9-1-辛烯;10-辛二烯;
11-2-辛烯;12-1-癸烯;13-1-十二烯;14-1-十四烯;
15-1-十六烯;16-1-十八烯;17-1-二十烯;18-1-二十二烯

图 2 齐聚产物的 GC 谱图

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构对齐聚性能的影响

催化剂结构对齐聚性能的影响见表 1.由表 1 实验结果可以看出,催化剂活性顺序为 $\text{C}_2 > \text{C}_3 > \text{C}_1$. C_2 的催化活性最高,主要是因为 C_2 中 N 原子上取代基为苯基,在苯环上形成了稳定的 π 键结构,通过定位效应,使中心金属上的电子云密度降低,更有利于乙烯的插入. C_3 中 N 原子上的环戊基比 C_1 中的异丙基形成的电子云更稳定,其活性次之.产物 α -烯烃以 1-丁烯含量最高,这主要是由中心金属 Ni(II) 的性质决定的.

表 1 催化剂结构对齐聚性能的影响

催化剂 ^①	催化活性 ^②	$w(1\text{-丁烯})$ /%	$w(1\text{-己烯})$ /%	$w(1\text{-C}_8 + \text{③c})$ /%	$w(\alpha\text{-烯烃选择性}^{\text{④}})$ /%
C_1	1.45	48.23	15.18	2.88	66.29
C_2	2.67	47.02	12.07	2.67	61.76
C_3	1.83	58.37	7.85	1.36	67.58

注:① 溶剂为环己烷,反应时间 30 min,温度 50 $^{\circ}\text{C}$,压力 3.0 MPa,Al 与 Ni 物质的量比为 300;② $10^5 (\text{g/mol} \cdot \text{h})$;

③ 1-辛烯、1-癸烯及 1-十二烯;④ 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯及 1-十二烯的总体选择性

2.2 反应温度对齐聚性能的影响

反应温度对齐聚性能的影响见表 2.由表 2 的实验结果可见,随反应温度的升高,催化剂的活性呈先增加后降低的趋势.反应温度同时影响着反应速率常数和乙烯在溶剂中的溶解度.在 30 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,催化剂活性主要受反应速率常数影响,因此催化剂活性

呈现升高的趋势;当温度达到 50 $^{\circ}\text{C}$ 以上,反应速率常数逐渐趋于稳定,而因升温所引起的乙烯浓度降低则凸显为齐聚反应的主要控制因素,均相体系中较低的乙烯单体浓度导致催化剂活性降低.另外,提高温度还可以使齐聚反应向高碳数方向移动,导致产物中高级 α -烯烃:1-己烯、1-辛烯选择性提高.

表 2 反应温度对齐聚性能的影响

催化剂 ^①	反应温度 /℃	催化活性 ^②	w(1-丁烯) /%	w(1-己烯) /%	w(1-C ₈ + ^③) /%	w(α -烯烃选择性 ^④) /%
C ₁	30	0.81	61.06	9.99	2.38	73.43
C ₁	50	1.45	48.23	15.18	2.88	66.29
C ₁	70	0.86	40.22	12.31	2.62	55.15
C ₂	30	2.60	51.60	12.63	2.83	67.06
C ₂	50	2.67	47.02	12.07	2.67	61.76
C ₂	70	1.09	44.57	11.97	2.20	58.47

注:①溶剂为环己烷,反应时间 30 min,压力 3.0 MPa,Al 与 Ni 物质的量比 300;②,③,④同表 1

2.3 反应压力对齐聚性能的影响

提高压力对提高催化剂活性和 α -烯烃的总体选择性是有利的。

反应压力对齐聚性能的影响见表 3。提高反应压力可以增加溶液中乙烯的浓度,提高反应速率,因此

表 3 反应压力对齐聚性能的影响

催化剂 ^①	反应压力 /MPa	催化活性 ^②	w(1-丁烯) /%	w(1-己烯) /%	w(1-C ₈ + ^③) /%	w(α -烯烃选择性 ^④) /%
C ₁	2.0	1.42	42.65	15.22	2.64	60.51
C ₁	3.0	1.45	48.22	15.18	2.88	66.29
C ₂	2.0	2.43	42.10	14.42	2.50	59.02
C ₂	3.0	2.67	47.02	12.07	2.67	61.76

注:①溶剂为环己烷,反应时间 30 min,温度 50 ℃,Al 与 Ni 物质的量比为 300;②,③,④同表 1

2.4 Al 与 Ni 物质的量比对齐聚性能的影响

Al 与 Ni 物质的量比对齐聚性能的影响见表 4。反应体系内的助催化剂 MAO 除了能够将主金属烷基化、形成齐聚活性中心外,还可还原水、氧等催化剂毒物,起到“清道夫”的作用。当 Al 与 Ni 物质的量比较低时,MAO 主要被反应系统中残存的氧、水消耗掉,剩余量不足以使 Ni 形成催化活性物种,因此出现了低 Al 与 Ni 物质的量比时,催化活性低的现象。齐

聚产物的分布受链转移过程影响,而链转移反应主要包括: β -H 转移和烷基链转移到 MAO 中的 Al 原子上两种。因此,过量的 MAO 会导致活性物种中的烷取代基发生链转移反应,与铝原子配位形成低聚物,致使产物中 α -烯烃选择性降低。综合考虑催化剂活性和 α -烯烃选择性,最适宜的 Al 与 Ni 物质的量比为 300:1。

表 4 Al/Ni 物质的量比对齐聚性能的影响

催化剂 ^①	n(Al)/n(Ni)	催化活性 ^②	w(1-丁烯) /%	w(1-己烯) /%	w(1-C ₈ + ^③) /%	w(α -烯烃选择性 ^④) /%
C ₁	150	0.81	57.51	12.14	2.64	72.29
C ₁	300	1.45	48.23	15.18	2.88	66.29
C ₁	450	2.29	45.32	13.27	2.65	61.24
C ₂	300	2.67	47.02	12.07	2.67	61.76
C ₂	450	3.55	44.32	12.65	2.84	59.81
C ₂	600	4.37	41.62	12.40	2.30	56.32
C ₂	750	4.65	41.62	12.28	2.23	56.13

注:①溶剂为环己烷,反应时间 30 min,温度 50 ℃,Al/Ni 物质的量比为 300;②,③,④同表 1

3 结 论

(1)采用芳香结构的取代基更有利于提高催化剂的活性;

(2)随着温度的增加,催化剂活性先增加后下降, α -烯烃选择性逐渐降低;

(3)随着反应压力的增加,催化剂的活性增加,

α -烯烃选择性逐渐增加;

(4)随着 Al 与 Ni 物质的量比的增加,催化剂活性增加, α -烯烃选择性逐渐降低。

参 考 文 献:

- [1] Keim W, Kowaldt F H, Goddard R, et al. Novel Coordination of (Benzoylmethylene) Triphenylphosphorane in a Nickel Oligomerization Catalyst[J]. Angew Chem, Int Ed, 1978, 17:466-468.

- [2] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of ethylene and Alpha-olefin [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 6414-6415.
- [3] 张闻, 张文娟, 孙文华. 后过渡金属配合物催化乙烯齐聚与聚合的研究进展[J]. *化学进展*, 2005, 17(2): 310-319.
- [4] Heinicke J, Kohler M, Peulecke N, et al. The impact of P substituents on the Oligomerization of ethylene with Nickel 2-diphenyl and 2-dicyclohexylphosphinophenyl phosphine catalyst[J]. *J Catal*, 2004, 225: 16-23.
- [5] Sun Wenhua, Zhang Wen, Gao Tielong, et al. Synthesis and characterization of N-(2-pyridyl) benzamide-based nickel complexes and their activity for ethylene oligomerization [J]. *J Organometallic Chem*, 2004, 689: 917-932.
- [6] Small B L, Brookhart M. Iron-based catalysts with exceptionally high activities and selectivities for oligomerization of ethylene linear α -olefins [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(28): 7143-7144.
- [7] Annette B, Kevin B, John T, et al. Ethylene tetramerization; a new route to produce 1-Octene in exceptionally high selectivities [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(45): 147123-14713.
- [8] Kevin B, Annette B, John T, et al. Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands [J]. *Chem Commun*, 2005(5): 620-621.
- [9] Matthew I O, Kevin B, Annette B. Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polar-substituted diphosphinoamine ligands [J]. *Chem Commun*, 2005(5): 622-624.
- [10] Speiser F, Braunstein P. New nickel ethylene oligomerization catalysts bearing bidentate P, N-phosphinopyridine ligands with different substituents to phosphorus [J]. *Organometallics*, 2004, 23(11): 2625-2632.

责任编辑: 权艳梅

(上接第 60 页)

解率达 22.60%; 对孤岛油的降黏率可达 37.95%, 对甘 17 油的降黏率为 25%; A_2 菌可将孤岛油和甘 17 油的凝固点降低 2.5 °C。通过菌株作用岩石表面表明, 菌株对玻璃试片作用后的接触角降低最为明显, 高达 72%, 将近于对照的 5 倍; 对石英和灰岩的接触角也分别降低了 68% 和 24%。表明 A_2 具有一定改变岩石表面性质的能力。

(2) 增油效果室内评价实验结果表明, A_2 菌在中一驱 Ng3 油藏条件下, 微生物驱提高采收率超过 8.1%, 最高达到了 9.3%, 增油效果明显。

(3) 现场试验表明, 微生物驱油效果显著, 截止 2009 年 3 月底, 试验区含水下降 2.1%, 累积增油 0.36×10^4 t, 提高采收率 0.21%。

参考文献:

- [1] 柳文国, 赵贵, 张浩, 等. 嗜蜡菌种的筛选性能评价及在低渗透油藏的现场应用[J]. *特种油气藏*, 2001, 8(3): 85-88.
- [2] 谢明杰, 谢正昉, 曹文伟. BS01 菌株降解石蜡产生生物表面活性剂的研究[J]. *微生物学杂志*, 1999, 19(1): 12-15.

- [3] 王静, 高光军, 徐德福, 等. 清防蜡菌种的评价及现场试验[J]. *石油钻采工艺*, 2006, 28(1): 52-55.
- [4] 李清心, 康从宝, 王浩, 等. 降解原油微生物的筛选及其部分特性的研究[J]. *石油勘探与开发*, 2002, 29(6): 91-93.
- [5] Donaldson E C. 微生物提高石油采收率[M]. 北京: 石油工业出版社, 1991.
- [6] 钱玉英, 李孝辉, 沙恩泳. 果胶酶高产菌株 *Aspergillus niger* 6 的生理生化特性[J]. *浙江农业学报*, 1997, 9(4): 14-17.
- [7] 冯蕾, 杨新平, 陈竞. 几株采油微生物生理生化特性研究、菌种鉴定及初步评价[J]. *油田化学*, 2005, 22(4): 370-374.
- [8] 北京农业大学植保系基础微生物教研组. 细菌分类学实验指南[M]. 北京: 农业大学出版社, 1989: 55-63.
- [9] 布坎南 R E, 吉本斯 N E. 伯杰细菌鉴定手册[M]. 8 版. 北京: 科学出版社, 1984: 274-313; 729-759.
- [10] 孔祥平. 一株地芽孢杆菌 (*Geobacillus* sp.) 在模拟油藏环境下的生长与运移实验研究[D]. 青岛: 中国海洋大学化学化工学院, 2007.

责任编辑: 权艳梅