

专论与综述(284 ~ 287)

# 乙烯三聚制 1-己烯研究进展

姜涛, 阎卫东, 刘立新, 李丹, 吴殿义

(大庆石油学院 石油化工系, 黑龙江 安达 151400)

**摘要:**综述了国内外乙烯三聚生产 1-己烯工艺的最新进展。对乙烯三聚的反应机理进行了分析,对生产 1-己烯的传统乙烯齐聚工艺和 Phillips 公司的乙烯三聚工艺在催化剂活性、1-己烯的选择性等方面进行了比较。并对国内 1-己烯的生产提出了建议。

**关键词:**乙烯三聚; 1-己烯; 工艺; 进展

**中图分类号:** TQ221.21<sup>+</sup>7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0045(2000)05-0284-04

由  $C_6 \sim C_{10}$  的  $\alpha$ -烯烃与乙烯共聚生产线性低密度聚乙烯 (LLDPE), 能使聚乙烯的支化度得到显著提高, 从而改善了聚乙烯的机械加工性能、耐热性、柔软性、透明性等。所以聚乙烯生产中共聚单体已开始从 1-丁烯向高级  $\alpha$ -烯烃发展。我国由于没有 1-己烯、1-辛烯等高级  $\alpha$ -烯烃的工业生产装置, 所以只能用 1-丁烯与乙烯共聚生产线性低密度聚乙烯, 这使线性低密度聚乙烯产品在抗撕裂强度和破坏强度等方面的性能较差。随着聚乙烯工业的迅速发展, 对 1-己烯、1-辛烯等高级  $\alpha$ -烯烃的需求量也越来越大, 到 2005 年, 1-己烯需求量的年均增长率将达到 10% ~ 11%, 而 1-辛烯需求量的年均增长率可能达到 13% ~ 14%, 1-己烯、1-辛烯将分别占共聚单体总消耗量的 35% 和 30%。目前, 国外生产 1-己烯、1-辛烯等高级  $\alpha$ -烯烃的主要工艺是乙烯齐聚法, 国内还没有乙烯齐聚生产  $\alpha$ -烯烃的工业装置, 乙烯齐聚工艺因其目的产物选择性强、收率高而受到国际各大石油公司的青睐。

## 1 1-己烯的生产工艺

### 1.1 传统乙烯三聚工艺

传统乙烯三聚合成 1-己烯是通过乙烯齐聚生产  $\alpha$ -烯烃, 然后经分离得到 1-己烯<sup>[1]</sup>。乙烯二步法合成 1-己烯的生产工艺流程见图 1。高纯度乙烯经加热后与三乙基铝进入链增长反应器, 在一定的工艺条件下, 进行链增长反应, 得到增长链烷基铝。反应物冷却后, 去闪蒸罐闪蒸, 液体进入置换反应器顶部, 与低压高温乙烯混合, 进行置换反应, 产物为三乙基铝、 $\alpha$ -烯烃, 经分离后, 三

乙基铝返回链增长反应器回用,  $\alpha$ -烯烃经分离, 即得到目的产物 1-己烯。该工艺的缺点是目的产物 1-己烯的选择性低、产物分离困难等。

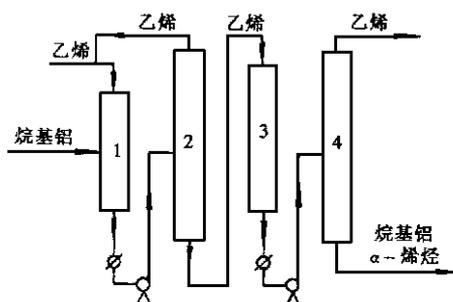


图 1 乙烯二步三聚合成 1-己烯

1—聚合釜; 2—闪蒸罐; 3—置换反应器; 4—分离罐

### 1.2 Phillips 公司乙烯三聚工艺

近年来, 国内外对合成低碳  $\alpha$ -烯烃的工艺进行了许多研究, 其技术的先进性均以提高 1-己烯选择性来衡量<sup>[2~4]</sup>。90 年代初期, 联碳 (Union Carbide) 公司首先报道了乙烯能够选择三聚制备 1-己烯, 立即吸引了许多跨国公司进行跟踪研究, 并取得了长足的进展。Phillips 公司也开发出了自己的乙烯三聚工艺, 其工艺主要包括催化剂的制备、齐聚、产物的分离和催化剂的回收 3 部分。Phillips 工艺的优点主要是产物 1-己烯的纯度、选择性以及催化剂的活性均较高。Phillips 公司的乙烯齐聚生产  $\alpha$ -烯烃的工艺流程见图 2。

收稿日期: 2000-06-20; 修回日期: 2000-07-10

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (B9905)

作者简介: 姜涛 (1972-), 男, 黑龙江海伦人, 硕士, 讲师, 现从事烯烃配位催化方面的研究。

图 2 Phillips 乙烯三聚生产 1-己烯工艺流程

1—乙烯增压机;2—换热器;3—反应器;4—闪蒸器;5—初级过滤器;6—溶剂回收塔;7—C<sub>6</sub> 提纯塔;8—C<sub>10</sub> 提纯塔

乙烯在 100 °C、5.5 MPa 下进入齐聚反应器, 铬催化剂经环己烷溶解后加入反应器, 在一定条件下, 进行链增长反应。反应产物中主要包括环己烷、未反应的乙烯、1-己烯、1-辛烯、支化烯烃、内烯烃、催化剂组分和少量的副产物。通过闪蒸器闪蒸, 分离出来的未反应的乙烯返回乙烯罐。为防止从闪蒸器底部流出的液体进一步聚合反应, 需加入 2-乙基己醇终止催化剂。2-乙基己醇的沸点较高, 可以留在重组分中。从液体产物中分离出 C<sub>6</sub>、C<sub>10</sub>, 然后分别进入 C<sub>6</sub>、C<sub>10</sub> 提纯塔, 进一步纯化得到 1-己烯、1-辛烯。重组分中的催化剂经回收可循环使用。

### 1.3 出光工艺

日本出光公司开发了乙烯齐聚生产  $\alpha$ -烯烃的工艺, 其催化剂为  $ZrCl_4 - AlR_3X_3 - AlR_3$  (R 为烷基, X 为卤原子)。与其它工艺相比, 具有反应条件温和、催化剂活性高以及产物纯度高 (C<sub>6</sub> 的纯度达 99.3%) 等特点。

### 1.4 Amoco 工艺

据报道<sup>[5]</sup>, Amoco 公司采用不对称多齿膦、肟或 1, 2-二苯乙烯和铝氧烷一起络合的铬化合物选择性地使乙烯三聚, 高产率地合成高纯度的 1-己烯, 在 95 °C、4.0 MPa 下反应 1 h, C<sub>6</sub> 选择性可达 94.3%, 1-己烯的纯度为 92.6%, 聚合物含量小于 0.1%。

## 1.5 不同乙烯三聚工艺的投资情况

二步法乙烯三聚工艺和 Phillips 乙烯三聚工艺的原料和公用工程消耗比较见表 1<sup>[1]</sup>。

表 1 1-己烯生产经济性对比

项目	二步法	Phillips
投资额/亿美元		
界区内	1.379	0.454
总投资	1.932	0.635
每吨产品物耗/t		
乙烯	1.0320	1.0450
三乙基铝	0.0040	0.0035
催化剂及化学品/ \$ · t <sup>-1</sup>	2.2000	2.2000
每吨产品副产/t		
尾气/GJ	2.80	
蒸汽(1.36 MPa)	2.0	
公用工程消耗		
电力/kW · h	191	110
燃料气/GJ	1.16	
蒸汽(4.08 MPa)	3.0	20
蒸汽(1.36 MPa)		
蒸汽(0.34 MPa)		
冷却水/m <sup>3</sup>	166.5	
锅炉水/m <sup>3</sup>	38.9	

注: 二步法规模为 27.2 万 t/a, Phillips 装置为 10 万 t/a。

## 1.6 不同工艺生产 1-己烯的反应条件及结果

不同工艺生产 1-己烯的反应条件及结果比较列于表 2<sup>[3]</sup>。

表2 不同工艺生产1-己烯反应条件及结果比较

工艺名称	催化剂	活化活性/ $\text{kg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$	$\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 收率/ %	$\text{C}_6$ 纯度/ %	反应压力/ MPa	反应温度/
Phillips	铬系	66.40	98	99.0	5.6	110
Gulf	三甲基铝	0.26	70	97.9	20.0	200
Ethyl	三甲基铝	0.003	87	98.2	20.0	130
Shell	镍系	1.00	61	97.2	10.0	90
出光	铬系	1.80	72	99.3	7.0	120

由表1、表2可以得出: 二步法反应温度和压力都较高, 催化剂的活性较低, 所以这种工艺正逐渐被淘汰。出光公司和 Phillips 公司的齐聚技术, 因其目的产物 - 烯烃的纯度高, 且产物中1-己烯选择性高, 所以这2种工艺很有发展前途。

## 2 乙烯三聚催化剂

乙烯齐聚法制1-己烯, 其催化剂主要有三甲基铝、镍系<sup>[6]</sup>、铬系<sup>[7]</sup>、钛系、铁系<sup>[8]</sup>等。而乙烯三聚制1-己烯, 其催化剂主要是铬系, 国外在70年代就已经进行过这方面的研究<sup>[9]</sup>。大庆石油化工总厂研究院开发的乙烯三聚合成1-己烯项目采用齐格勒二步法工艺, 1-己烯选择性大于50%, 已经通过由中国石化总公司组织的专家鉴定<sup>[10]</sup>。大连理工大学也进行了合成 - 烯烃方面的研究<sup>[11]</sup>。相比之下, 铬系催化剂由于其反应条件温和、催化剂活性高、1-己烯纯度高等优点而成为近年来研究的热点。

### 2.1 铬系乙烯三聚催化剂的组成

铬系乙烯三聚催化剂主要由过渡金属、吡咯及其衍生物、三烷基铝以及某些二价铬络合物组成<sup>[12]</sup>。这类铬络合物催化乙烯齐聚, 对低碳烯烃有较高的选择性。如 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]/\text{R}_3\text{Al}/(\text{CHCH}_2)_2\text{NH}/$ 第四组分( $\text{Et}_3\text{N}$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ 、 $\text{CCl}_4$  或  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) 和  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]/\text{R}_3\text{Al}/\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$  催化体系<sup>[13]</sup>。有很多专利报道了铬盐的膦三齿配体络合物与铝氧烷结合可以催化乙烯齐聚, 特别是乙烯三聚制备1-己烯, 选择性非常高, 可达到98%~99%<sup>[6,11,16]</sup>。另外, 这种催化剂的反应是直接形成1-己烯, 避免了产物的异构化和内烯异构体的形成, 副产物聚乙烯的含量低于2.0%, 大部分副产物是短链的。催化剂的活性为  $1.4 \times 10^4 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。

### 2.2 铬系乙烯三聚催化剂催化机理

李达刚<sup>[12]</sup>、Briggs<sup>[15]</sup>等人对铬系乙烯三聚催化剂的催化机理, 都进行过探讨。主要有2种模型: 一种是 Briggs 的三聚机理模型, 他认为, 乙烯三聚

过程中产生金属环戊烷和金属环庚烷中间体, 金属环戊烷是乙烯二聚的中间产物。在金属环戊烷上插入乙烯形成金属环庚烷的速度比1-丁烯消除的速度快, 1-己烯从金属环庚烷上消除的速度比进一步插入乙烯形成大环的速度快, 这方面 Whitesides 曾证明过。应用这个模型来解释铬催化剂催化乙烯制1-己烯, 那么就能很好解释乙烯三聚生成1-己烯的高选择性了。这种机理模型缺少实验支持。另一种机理模型由李达刚提出, 他认为催化剂的活性种是六配位铬的八面体, 其中3个配位键被吡咯占据, 另外3个配位键提供给3个乙烯分子, 一次自聚生成1-己烯。这种模型能够解释的实验现象较多, 作为间接的验证可以说明催化活性物种及其基元反应步骤假设的正确性, 但还是缺乏直接的实验验证或量化的模拟计算。

## 3 国内1-己烯生产的展望

国内当前急需解决聚乙烯共聚单体1-己烯、1-辛烯的工业化生产问题, 因而, 开发乙烯三聚工艺是十分必要的。

由中国石化北京燕山石油化工股份有限公司研究院承担的中国石化集团公司重点科研项目乙烯三聚制1-己烯工艺技术取得了进展。1-己烯的选择性达到85%~90%, 纯度达到98%, 癸烯的选择性为10%左右。1套工业化中试装置正在建设中。

从国外 - 烯烃的生产现状和科研动态来看, 出光石化开发的  $\text{Zr}/\text{Al}$  催化体系对  $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$  - 烯烃有很高的选择性, 可以减少许多高碳数 - 烯烃的副产量, 因而有可借鉴之处。另外, Phillips 公司开发的乙烯三聚生产1-己烯技术, 其目的产物1-己烯的选择性可达98%, 1-己烯纯度可达99%, 因而也是非常有参考价值的。国内应加强这方面的科研开发工作, 争取早日实现 - 烯烃的工业化生产。

## 参考文献:

- [1] 白尔铮. 直链 - 烯烃生产技术进展 [J]. 石油化工, 1997, 26(12): 843 - 848.
- [2] MANYIK R M, WALKER W E, WILSON T P. A soluble chromium - based catalyst for ethylene trimerization and polymerization [J]. J Cat, 1977, 47: 197 - 219.
- [3] RAINER E, OLIVER H, PETER W J, *et al.* The role of metalacycles in the chromium - catalyzed trimerization of ethylene [J]. Organometallics, 1997, 16: 1511 - 1513.
- [4] REAGEN W K, PETTIJOHN T M, FREEMAN J W. Process of trimerizing and oligomerizing olefins using chromium compounds [P]. US 5523507. 1996.
- [5] WU A H. Ethylene trimerization. US 5811618. 1998.
- [6] KEIM W. Nickel: Anelement with wide application in industrial homogeneous catalysis [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1990, 29: 235 - 244.
- [7] KUNIHRO O, MAKOTO M, MICHIA H, *et al.* Ethylene oligomerization catalyzed with dichlorobis ( - diketonato) zirconium/ organoaluminium chloride systems [J]. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 1545 - 1551.
- [8] SMALL B, BROOKHART M. Iron - based catalysts with exceptionally high activities and selectivities for oligomerization of ethylene to linear - olefins [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120: 7143 - 7144.
- [9] MANYIK R M, WALKER W E, WILSON T P. A soluble chromium - based catalyst for ethylene trimerization and polymerization [J]. J Cat, 1977, 47: 197 - 219.
- [10] 姜道华, 王凤荣, 孙安顺. 乙炔齐聚制 - 烯烃的研究 [J]. 黑龙江石油化工, 1997, 3: 12 - 16.
- [11] 王梅, 何仁. 烯烃齐聚锆及铬族均相催化剂研究进展 [J]. 化学通报, 1998, 12: 5 - 9.
- [12] 李达刚. 络合物催化剂的设计 [A]. 段启伟, 达志坚, 郝小明, 等. 第九届全国催化学术会议论文集 [C]. 北京: 海潮出版社. 1999. 577 - 579.
- [13] URATA H, OSHIKI T, AOSHIMA N. Manufacture of low - molecular weight olefin oligomers by using chromium - type catalysts [P]. JP 08 03, 216. 1996.
- [14] WU A H. Ethylene trimerization [P]. US 5968866. 1999.
- [15] BRIGGS J R. The selective trimerization of ethylene to hex - 1 - ene [J]. Chem Soc J Chem Commun, 1989, 674 - 677.

## Research advances of 1 - hexene process by ethylene trimerization

JIANG Tao, YAN Wei - dong, LIU Li - xin, LI Dan, WU Dian - yi

(Department of Petrochemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Anda, Heilongjiang, 151400, China)

**Abstract:** The latest advances of 1 - hexene process by ethylene trimerization in China and abroad were reviewed. The mechanism of ethylene trimerization was analyzed. The catalyst activity, selectivity of 1 - hexene were compared between conventional ethylene oligomerization and ethylene trimerization of phillips. The suggestion was made on the production of 1 - hexene in China.

**Key words:** ethylene trimerization; 1 - hexene; process; advance

读者 · 作者 · 编者

## 2000 年第 5 期广告目录

安捷伦科技有限公司(封二) 兰化公司有机厂(插 1) 兰化公司胶乳研制中心(插 2、插 3) 兰州石化公司化工研究院(插 4) 兰州石化公司化工研究院塑料加工应用研究所(插 5) 兰州石化公司化工研究院 302 研究所(插 6) 兰州石化公司化工研究院 303 研究所(插 7) 兰州石化公司化工研究院 304 研究所(插 8) 兰州石化公司化工研究院环境保护研究所(插 9) 兰州石化公司化工研究院石油化工研究所(插 10) 化工部化工机械研究院密封技术研究所(插 11) 格利奇(苏州)石化工程有限公司(插 12) 兰化维达公司堵漏技术开发部(插 13) 北京中惠普分析技术研究所(插 14) 国营启东混合器厂(插 15、插 16) 山东省化工研究院山东岛津分析仪器技术服务中心(插 17) 化工部化工机械研究院疏水器研究所(插 18) 大连北方分析仪器厂(插 19) 膜科学与技术(封三) 西安联合超滤净化设备有限公司(封四)