

Ni-Zn 体系催化乙烯齐聚制线性低碳-烯烃的研究

杜向东¹⁾ 庞正智²⁾ 刘希尧¹⁾

(1)北京燕山石油化工股份有限公司研究院,北京 102500; 2)北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要: 采用镍锌体系催化剂,乙烯齐聚反应制备线性低碳-烯烃。考察了催化剂中 Zn/Ni 摩尔比,还原时间,还原温度,乙烯压力,反应压力,搅拌速度等对反应活性及选择性的影响。实验结果表明,乙烯气体向液相之间的传递状况对反应的影响较大。在最佳反应条件下,乙烯齐聚反应活性可稳定在 4 000 g/h(以每克 Ni 计)以上, C₄ + C₆ + C₈ 烯烃总产量达到 90 %,线性-率大于 90 %。

关键词: 乙烯; 齐聚; -烯烃; 镍; 锌

中图分类号: O 643.32

引言

线性-烯烃是重要的有机化工原料,主要用作聚烯烃的共聚单体以及合成洗涤剂醇、增塑剂醇、表面活性剂、润滑剂等多种精细化工产品的原料。国外乙烯齐聚制-烯烃已有 Shell, Ethyl, Gulf, Chevron, Linde 等五种成熟的生产工艺^[1],其中 Shell 公司的 SHOP 法^[2]制得的-烯烃质量较好,并且具有催化剂溶液与反应液能自然分层以及催化剂可循环使用等突出优点,是目前较先进的工业化方法。但它同时也存在着产品烯烃的碳数分布宽,催化活性低等缺点。另外,SHOP 法生产的烯烃中存在有很多的内烯烃,因此,在作为共聚单体的应用上也受到了很大限制。

SHOP 法催化体系中, NiCl₂, P—O 配体和 NaBH₄ 组成三元催化剂。普遍认为,经还原后成为零价的镍和配体形成的带有 Ni—H 键的螯合物是反应活性中心^[3]。由于反应温度下还原剂 NaBH₄ 释放氢的速度很快,而气态氢在反应液中又很难保存,因此溶剂中的二价镍不能很好地被还原,抑制了活性物种的生成数量,导致反应活性偏低。李达刚等人改进了催化剂体系^[4,5],选用 Zn 粉代替 SHOP 法中 NaBH₄ 作为还原剂,既保留了 SHOP 法的突出优点,又使平均反应活性比 SHOP 法提高 2.5 倍左

右,但同时也存在着催化剂活性偏低,丁烯-1 产品含量偏高等缺点。本文对用 NiCl₂·Ph₂PCH₂COOH-Zn 双金属催化剂进行乙烯齐聚的工艺条件作了优化,提高了反应催化剂活性,同时使产品分布中 C₄ 烯烃含量降为 50 %, C₆ + C₈ 烯烃含量增加,显示出了良好的工业应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂

乙烯,聚合级,北京燕山石化公司化工一厂; NiCl₂·6H₂O,分析纯,天津化学试剂三厂; Zn 粉,分析纯,北京平谷双燕化工厂; 1,4-丁二醇,化学纯,宜兴第二化学试剂厂; Ph₂PCH₂COOH 配体(DPE),纯度 95 %以上,按文献[3]自制。

1.2 实验方法

乙烯先经液氮冷冻于冷冻罐中,再升温达到所需压力,经脱水脱氧罐进入 500 mL 反应釜中。机械搅拌,搅拌形式为桨式,加热方式为夹套式油浴加热。NiCl₂·6H₂O、Zn 粉、Ph₂PCH₂COOH 配体及溶剂 1,4-丁二醇直接加入到反应釜中,催化剂在给定的条件下进行预制,继而发生反应,反应时间取 1 h,自然降温后开釜,产品经计量后用 SP6000 气相色谱仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 Zn/Ni 摩尔比对乙烯齐聚反应结果的影响

由表 1 可见,随着 Zn/Ni 比值的增加,反应活性也随之增大,但反应液中 Zn 粉过多将会给产品的分离及运输造成麻烦,因此, Zn/Ni 比值最高只做到

收稿日期: 2000-12-15

基金项目: 北京燕山石油化工股份有限公司科研项目

第一作者: 男, 1972 年生, 北京化工大学在职硕士生
参加工作的还有周强, 孙兰英等

16. 在反应过程中, Zn 粉起还原 Ni^{2+} 离子的作用, Zn 粉用量越大, Ni^{2+} 还原越彻底, 反应液中活性物种的数量就会越多, 同时 Zn 粉的增加也会使反应过程中低价镍配合物的稳定性加大, 导致活性增加。但 Zn/ Ni 比值对 C_4 、 C_6 、 C_8 烯烃的选择性及线性 -

率影响未呈现出规律性变化。丁烯选择性变化虽较大一些, 但基本上都在 50 % 左右, 己烯-1 和辛烯-1 的选择性随 Zn/ Ni 比值的增加变化不大, 分别为 25 % 和 10 % 左右。在线性 - 率方面, 丁烯-1 较高, 为 96 % 以上, 己烯和辛烯为 92 % 左右。

表 1 Zn/ Ni 摩尔比对齐聚结果的影响

Table 1 The effects of Zn/ Ni mole ratio on ethylene oligomerization

| Zn/ Ni / (mol/ mol) | 反应活性 * / (g · h ⁻¹) | 产品分布 w/ % | | | | | 线性 - 率/ % | | | |
|------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | | C ₄ | C ₆ | C ₈ | C ₁₀ | > C ₁₀ | -C ₄ | -C ₆ | -C ₈ | -C ₁₀ |
| 6 | 2 991.7 | 59.3 | 25.4 | 8.5 | 4.4 | 2.3 | 98.1 | 93.8 | 94.2 | 82.7 |
| 8 | 3 820.9 | 50.5 | 26.8 | 12.4 | 6.2 | 4.1 | 98.5 | 94.2 | 94.9 | 94.4 |
| 10 | 4 285.5 | 47.2 | 28.1 | 13.0 | 6.7 | 5.0 | 95.7 | 92.6 | 90.3 | 93.2 |
| 12 | 4 392.9 | 68.2 | 20.0 | 7.44 | 2.54 | 1.82 | 98.2 | 94.1 | 95.0 | 94.5 |
| 16 | 5 158.1 | 52.8 | 26.0 | 11.7 | 7.4 | 2.1 | 96.0 | 90.0 | 90.8 | 87.3 |

反应条件: DPE/ Ni (mol/ mol) = 1; [Ni] = 3.8×10^{-3} mol/ L; $T = 98 \sim 103$; $p = 5.0 \sim 5.5$ MPa; $t = 1$ h

* 以每克 Ni 计

2.2 还原条件对乙烯齐聚反应结果的影响

催化剂的制备条件对乙烯齐聚反应是至关重要的, 为此考察了催化剂还原时间, 还原温度和乙烯压力对反应的影响。由表 2~4 可见, 还原时间为 0 h, 反应活性为 4 886.2 g/ h; 还原时间 0.5 h, 活性达到

最高, 为 5 366.6 g/ h; 之后随还原时间的延长, 活性呈下降趋势, 表明催化剂达到最佳活性有适宜的还原时间。时间过短, Ni^{2+} 还原得不彻底; 时间过长, 活性物种稳定性受到影响, 反应活性下降很快。综合两方面因素, 出现了还原时间为 0 时的催化剂活

表 2 还原时间对乙烯齐聚结果的影响

Table 2 The effects of reduction time on ethylene oligomerization

| 还原时间 / h | 反应活性 * / (g · h ⁻¹) | 产品分布 w/ % | | | | | 线性 - 率/ % | | | |
|-------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | | C ₄ | C ₆ | C ₈ | C ₁₀ | > C ₁₀ | -C ₄ | -C ₆ | -C ₈ | -C ₁₀ |
| 0 | 4 886.2 | 52.0 | 25.7 | 12.0 | 5.9 | 4.3 | 97.0 | 89.4 | 92.0 | 89.6 |
| 0.5 | 5 366.6 | 56.7 | 23.1 | 10.4 | 6.0 | 3.8 | 94.7 | 85.9 | 89.1 | 69.1 |
| 1 | 4 050.3 | 47.7 | 28.8 | 12.2 | 6.4 | 4.8 | 97.2 | 91.0 | 92.3 | 90.7 |
| 2 | 4 285.5 | 47.2 | 28.1 | 13.0 | 6.7 | 5.0 | 95.7 | 92.6 | 90.3 | 93.2 |
| 3 | 3 883.1 | 55.9 | 24.1 | 11.0 | 5.5 | 4.2 | 95.7 | 90.8 | 92.3 | 88.2 |

反应条件: Zn/ Ni (mol/ mol) = 10; DPE/ Ni (mol/ mol) = 1; [Ni] = 3.8×10^{-3} mol/ L; $T = 98 \sim 103$; $p = 5.0 \sim 5.5$ MPa; $t = 1$ h

* 以每克 Ni 计

表 3 还原温度对乙烯齐聚结果的影响

Table 3 The effects of reduction temperature on ethylene oligomerization

| 还原温度 / | 反应活性 * / (g · h ⁻¹) | 产品分布 w/ % | | | | | 线性 - 率/ % | | | |
|-----------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | | C ₄ | C ₆ | C ₈ | C ₁₀ | > C ₁₀ | -C ₄ | -C ₆ | -C ₈ | -C ₁₀ |
| 20 | 3 859.0 | 56.6 | 23.8 | 10.5 | 5.0 | 4.1 | 98.2 | 89.9 | 90.5 | 88.5 |
| 35 | 4 842.6 | 51.9 | 26.5 | 12.2 | 5.5 | 3.9 | 97.7 | 91.4 | 91.5 | 92.0 |
| 50 | 3 900.0 | 52.1 | 25.7 | 11.9 | 5.5 | 4.8 | 98.5 | 92.4 | 92.9 | 86.0 |
| 60 | 4 088.1 | 51.9 | 26.8 | 12.1 | 5.6 | 3.6 | 99.7 | 91.2 | 92.3 | 92.4 |
| 70 | 4 119.5 | 52.9 | 34.8 | 7.1 | 2.4 | 2.2 | 99.9 | 88.8 | 89.9 | 87.3 |

反应条件: Zn/ Ni (mol/ mol) = 10; DPE/ Ni (mol/ mol) = 1; [Ni] = 3.8×10^{-3} mol/ L; $T = 108 \sim 113$; $p = 5.0$ MPa; $t = 1$ h

* 以每克 Ni 计

表 4 乙烯压力对齐聚结果的影响

Table 4 The effects of ethylene pressure on ethylene oligomerization

| 乙烯压力 / MPa | 反应活性 * / (g · h ⁻¹) | 产品分布 w/ % | | | | | 线性 -率/ % | | | |
|---------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | | C ₄ | C ₆ | C ₈ | C ₁₀ | > C ₁₀ | -C ₄ | -C ₆ | -C ₈ | -C ₁₀ |
| 10 | 3 802.8 | 61.8 | 27.7 | 7.2 | 1.9 | 1.4 | 99.1 | 88.4 | 90.5 | 95.7 |
| 20 | 5 805.2 | 58.4 | 30.4 | 7.8 | 2.3 | 1.1 | 99.9 | 87.8 | 89.0 | 92.5 |
| 30 | 5 366.6 | 56.7 | 23.1 | 10.4 | 5.9 | 3.8 | 94.7 | 85.9 | 89.1 | 69.1 |
| 40 | 5 259.2 | 55.5 | 25.7 | 10.8 | 4.9 | 3.1 | 98.9 | 88.5 | 90.3 | 89.7 |
| 50 | 4 775.7 | 57.3 | 29.6 | 9.3 | 2.6 | 1.2 | 99.2 | 87.7 | 88.8 | 87.5 |

反应条件 : Zn/ Ni (mol/ mol) = 10 ; DPE/ Ni (mol/ mol) = 1 ; [Ni] = 3.8 ×10⁻³ mol/L ; T = 108 ~ 113 ; p = 5.0 MPa ; t = 1 h

*以每克 Ni 计

性高于还原时间在 1 h 以上时的现象。还原温度方面 ,温度越高 ,Zn + Ni²⁺ → Zn²⁺ + Ni 反应进行得越快 ,但活性中心的稳定性也越差。因此 ,还原温度在 35 时活性有一最高点。当 Ni²⁺ 被 Zn 粉还原成零价 Ni 后 ,和膦配体形成带有 Ni—H 键的活性中心配合物 ,此时乙烯分子和配合物的快速配位对活性中心的稳定性影响很大 ,因此催化剂还原过程需要一个有其较适宜的乙烯压力 ,由表 4 来看 ,乙烯压力为 2.0 MPa 时 ,反应活性为最高。

2.3 搅拌速度对齐聚反应结果的影响

Ni-Zn 催化剂下乙烯齐聚反应是气液固三相反应 ,提高搅拌速度 ,有利于乙烯在液相中的传递 ;同时也改善了锌粉与 NiCl₂ 的接触状况 ,有利于镍的还原 ,因此反应活性开始时随搅拌转数的增加升高。但从表 5 来看 ,搅拌强度过大 ,反应活性有所下降 ,这可能是由于过强的搅拌使液体以液滴的形式被搅拌桨甩到釜壁上 ,抑制了乙烯在液滴中扩散的结果。

2.4 反应压力对齐聚反应结果的影响

对于乙烯齐聚反应 ,压力不仅影响传质 ,而且影响反应形式 ,因此研究了压力效应 ,结果见表 6。

表 5 搅拌速度对乙烯齐聚结果的影响

Table 5 The effects of stirring speed on ethylene oligomerization

| 搅拌速度 / (r · min ⁻¹) | 反应活性 * / (g · h ⁻¹) | 产品分布 w/ % | | | | | 线性 -率/ % | | | |
|------------------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | | C ₄ | C ₆ | C ₈ | C ₁₀ | > C ₁₀ | -C ₄ | -C ₆ | -C ₈ | -C ₁₀ |
| 800 | 3 362.3 | 60.0 | 23.1 | 10.4 | 4.4 | 1.8 | 93.0 | 84.0 | 89.4 | 86.2 |
| 1 100 | 4 132.5 | 51.9 | 28.2 | 11.1 | 5.2 | 3.6 | 97.4 | 87.2 | 89.1 | 86.6 |
| 1 400 | 5 366.6 | 56.7 | 23.1 | 10.4 | 5.9 | 3.8 | 94.7 | 85.9 | 89.1 | 69.1 |
| 1 700 | 5 049.1 | 54.4 | 25.7 | 11.0 | 5.0 | 3.9 | 94.8 | 90.0 | 92.1 | 92.3 |
| 1 900 | 4 737.9 | 57.3 | 22.7 | 10.7 | 5.1 | 4.2 | 98.0 | 90.8 | 91.8 | 92.7 |

反应条件 : Zn/ Ni (mol/ mol) = 10 ; DPE/ Ni (mol/ mol) = 1 ; [Ni] = 3.8 ×10⁻³ mol/L ; T = 108 ~ 113 ; p = 5.0 ~ 5.5 MPa ; t = 1 h

*以每克 Ni 计

表 6 反应压力对齐聚结果的影响

Table 6 The effects of reaction pressure on ethylene oligomerization

| 反应压力 / MPa | 反应活性 * / (g · h ⁻¹) | 产品分布 w/ % | | | | | 线性 -率/ % | | | |
|---------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | | C ₄ | C ₆ | C ₈ | C ₁₀ | > C ₁₀ | -C ₄ | -C ₆ | -C ₈ | -C ₁₀ |
| 4.0 | 3 316.2 | 59.7 | 23.2 | 9.7 | 4.3 | 3.1 | 96.4 | 85.7 | 85.3 | 88.3 |
| 5.0 | 4 842.6 | 51.9 | 26.5 | 12.2 | 5.5 | 3.9 | 97.7 | 91.4 | 91.5 | 92.0 |
| 6.0 | 5 291.0 | 54.1 | 25.7 | 11.0 | 5.6 | 3.6 | 98.1 | 92.7 | 92.8 | 91.3 |
| 7.0 | 7 261.5 | 47.2 | 26.5 | 13.9 | 6.3 | 5.9 | 99.1 | 93.4 | 93.8 | 94.4 |
| 8.0 | 8 461.7 | 52.7 | 26.7 | 10.6 | 5.1 | 4.9 | 98.8 | 93.4 | 93.8 | 93.9 |

反应条件 : Zn/ Ni (mol/ mol) = 10 ; DPE/ Ni (mol/ mol) = 1 ; [Ni] = 3.8 ×10⁻³ mol/L ; T = 108 ~ 113 ; t = 1 h

*以每克 Ni 计

从表 6 可见,升高反应压力能大幅度提高反应活性,反应压力在 8.0 MPa 时反应活性可达到 8 461.7 g/h,说明在众多反应影响因素中,压力对反应活性的影响最为显著。提高反应压力,乙烯在液相中的溶解度加大,即反应物的浓度增大,因此活性提高。对 C₄、C₆、C₈ 烯烃的选择性及线性 α -率的 影响同 Zn/Ni 比值相似。总体来讲,Ni-Zn 体系使原 SHOP 法的碳数分布由 C₄ ~ C₂₀ 缩短到以 C₄ ~ C₈ 烯为主,催化剂体系是决定产品分布的主要原因。

3 结 论

(1) 用 Ni-Zn 双金属催化剂进行乙烯齐聚反应,在 Zn/Ni 摩尔比值为 10、还原时间 0.5 h、还原温度 35 °C、还原压力 2.0 MPa、反应压力 5.0 MPa、搅拌速度 1 400 r/min 时,反应活性稳定在 4 000 g/h (以每克 Ni 计)以上,产品中 C₄ + C₆ + C₈ 烯总含量达 90 %左右,线性 α -率大于 90 %。

(2) 通过对催化剂还原、传质及反应条件三方面影响因素的考察,证实了催化剂的还原程度及反应中气-液-固三相间的传质状况是控制反应活性的关键因素。

(3) 反应条件对产品分布无明显影响,催化剂体系是决定产品分布的主要因素。

参 考 文 献

- [1] 张旭之,王松汉,戚以政. 乙烯衍生物工学. 北京:化学工业出版社,1995. 371
- [2] Mason R F. Alpha-Olefin Production. USP 3686351. 1972-12-08
- [3] Peuckert M, Keim W. A new complex for the oligomerization of ethylene. Organometallics, 1983, 2(5):594
- [4] 李达刚,刘东兵. 对 SHOP 法乙烯齐聚制 α -烯烃催化剂的改进与创新. 石油化工, 1999, 28(5):297 ~ 300
- [5] 李达刚,孙衍文,宋焕玲,等. 乙烯齐聚制 α -烯烃催化剂. CN 1126107A. 1994-12-29

Linear lower α -olefins synthesis by ethylene oligomerization with Ni-Zn catalyst

DU Xiang-dong¹⁾ PANG Zheng-zhi²⁾ LIU Xi-yao¹⁾

(1) The Research Institute of Beijing Yansan Petrochemical Corporation, Beijing 102500;

2) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The oligomerization of ethylene to linear lower α -olefins with Ni-Zn bimetal catalyst was studied. The effects of Zn/Ni mole ratio, reduction time, reduction temperature, ethylene and reaction pressure, and stirring speed on the reaction activity and the selectivity were investigated. The results show that the transmission of ethylene to the liquid phase greatly affects the reaction activities. Under the optimum reaction conditions, the reaction activity is higher than 4 000 g/g Ni · h, the selectivity of C₄ + C₆ + C₈ olefins is about 90 % and the linear α -olefins are up to 90 %.

Key words: ethylene; oligomerization; α -olefins; nickel; zinc