



双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆/甲基铝氧烷催化 1-丁烯齐聚

姜涛, 陈美超, 邵怀启
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆/甲基铝氧烷(MAO)催化 1-丁烯齐聚反应, 考察了反应温度、 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 、助催化剂种类和反应时间对催化活性和齐聚产物分布的影响, 确定了该催化剂催化 1-丁烯齐聚反应的最佳工艺条件. 通过减压蒸馏除去溶剂和二聚物后, 利用 $^1\text{H NMR}$ 分析了剩余馏分的支化度(BI)为 0.312 5, 双键值为 1.905 mmol/g; 20 °C 时运动黏度为 5.8 mm²/s, 密度为 0.822 8 g/cm³. 除去溶剂和二聚物后的剩余馏分, 适合作为柴油使用.

关键词: 茂金属催化剂; 1-丁烯; 齐聚反应; 柴油

中图分类号: TQ323.41 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2013)03-0020-05

Oligomerization of 1-Butylene Catalyzed by Bis(*n*-butylcyclopentadienyl) Zirconium Dichloride/Methylaluminum Oxane

JIANG Tao, CHEN Meichao, SHAO Huaiqi

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Oligomerization of 1-butylene catalyzed by bis(*n*-butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride/methylaluminum oxane was carried out. The effects of reaction temperature, Al/Zr molar ratio, different cocatalysts and reaction time on the catalytic activity and product distribution were investigated in depth to determine the optimal reaction conditions for oligomerization of 1-butylene. The structure of oligomer after the solvent and C₈ dimer had been removed through distillation was characterized by $^1\text{H NMR}$. BI is 0.312 5. The amount of double bonds is 1.905 mmol/g. The kinetic viscosity is 5.8 mm²/s at 20 °C, and the density is 0.822 8 g/cm³. The results show that 1-butylene oligomer without solvent and C₈ dimer can be used as a diesel.

Key words: metallocene catalyst; 1-butylene; oligomerization; diesel

烯烃齐聚反应为合成液体燃料、塑料、树脂、洗涤剂、润滑油和添加剂等提供了有效途径^[1-3]. 随着石油化学工业的发展, 人们的注意力逐渐从目前利用率较高的乙烯或丙烯原料转向利用率较低的 C₄ 烯烃. 催化裂化装置和乙烯裂解装置联产大量的 C₄ 馏分, 其中的丁二烯、异丁烯有效利用后, 大约 77% 的 1-丁烯作为民用液化气和丁烷一起被烧掉. 因此,

有效地利用 C₄ 馏分中的 1-丁烯来生产高附加值的化工产品具有重要的意义.

本文以双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆/甲基铝氧烷(MAO)组成催化体系催化 1-丁烯齐聚. 采用气相色谱和核磁共振分析了齐聚产物的组成和结构, 为利用 1-丁烯制备高附加值的液体燃料提供了一条有效的途径.

收稿日期: 2012-10-17; 修回日期: 2013-01-09

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国石油天然气集团公司石油化工联合基金资助项目(U1162114); 天津市高等学校科技发展基金计划项目(20110505)

作者简介: 姜涛(1972—), 男, 黑龙江人, 教授, jiangtao@tust.edu.cn.

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

1-丁烯,聚合级,天津市赛美特气体有限公司,使用前进行脱水、脱氧处理;双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆,英国 Alfa Aesar 公司;甲基铝氧烷、非水解路线制备的 MAO(MAO-IP) (1.4 mol/L), Albemarle 公司;除去三甲基铝的 MAO(DMAO),取 Albemarle 公司的 MAO 产品,在减压下充分干燥成白色固体,交替进行甲苯溶解与减压干燥,重复处理 3 次以便尽可能地除去残余的三甲基铝,将最终所得 MAO 固体配制成 1.4 mol/L 的 MAO 甲苯溶液;三乙基铝(TEA)、三正己基铝(TNHA)、二氯乙基铝(EADC),纯度大于 99.5%,大庆化工研究中心提供;环己烷、甲苯,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂产品,使用前经分子筛干燥,在金属钠的存在下回流后使用。

1.2 1-丁烯齐聚反应

1-丁烯齐聚反应在 Lab Grest 透明耐压玻璃反应釜中进行,玻璃反应釜经加热、抽真空处理后,用高纯氮气置换 3 次,再用 1-丁烯气体置换 1 次,最后通入 1-丁烯气体,使体系维持一定的压力.依次加入溶剂环己烷、助催化剂和主催化剂,于特定温度下进行反应,通过稳压阀控制 1-丁烯的流量,使整个反应在恒定的压力(0.15 MPa)下进行。

1.3 产物分析

齐聚产物采用美国 Agilent Technologies 7890 型气相色谱仪分析,正庚烷作为内标,计算出 1-丁烯各齐聚物的选择性.色谱条件:HP-1 毛细管柱,FID 检测器,N₂ 载气,流量 30 mL/min;程序升温:初温 35 °C,保持 10 min,10 °C/min 升至 280 °C,进样器温度 280 °C,检测器温度 300 °C,进样量 0.2 μL,按内标法计算各齐聚物的质量分数.齐聚产物的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR,采用 Bruker 400 MHz 型核磁共振仪测定,氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷作为内标。

1.4 催化剂活性的计算

催化剂活性按照式(1)进行计算。

$$\text{催化剂活性} = \frac{\text{反应产物总质量(g)}}{\text{催化剂活性中心Zr物质的量(mol)}} \quad (1)$$

1.5 齐聚产物支化度的计算

齐聚产物支化度(BI)按照式(2)进行计算。

$$\text{BI} = \frac{A_{\text{CH}_3}/3}{A_{\text{(CH}_2+\text{CH)}}/2} \quad (2)$$

式中: A_{CH_3} 为甲基质子峰面积,为 $I_{0.50-1.00}$ 值; $A_{\text{(CH}_2+\text{CH)}}$ 为亚甲基和次甲基质子峰面积,为 $I_{1.00-2.00}$ 值。

2 结果与讨论

2.1 1-丁烯齐聚的反应条件

2.1.1 反应温度对催化活性和产物选择性的影响

在主催化剂双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆浓度 0.43 mmol/L(由前期实验确定)、助催化剂为 MAO、 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 1000$ 、反应时间 2 h 条件下,反应温度对 1-丁烯齐聚反应活性的影响如图 1 所示。

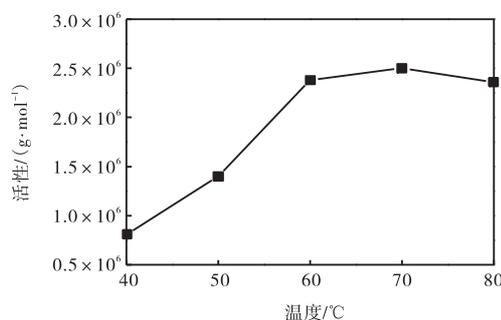


图 1 反应温度对催化剂活性的影响

Fig. 1 Effects of reaction temperature on catalytic activity

从图 1 可以看出,随着反应温度的升高,1-丁烯齐聚反应活性呈先升后降的趋势.一方面可能是因为反应温度影响聚合速率常数和活性中心的稳定性;另一方面随反应温度的升高,1-丁烯在溶剂中的溶解度减小而使催化剂的活性降低。

在主催化剂双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆浓度 0.43 mmol/L、助催化剂为 MAO、 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 1000$ 、反应时间 2 h 条件下,反应温度对 1-丁烯齐聚反应产物选择性的影响见表 1。

表 1 反应温度对 1-丁烯齐聚产物选择性的影响

Tab. 1 Effects of reaction temperature on the distribution of 1-butylene oligomer

温度/°C	产物选择性/%				
	二聚物	三聚物	四聚物	五聚物	六聚物
40	18.67	23.92	22.29	17.98	17.14
50	20.11	25.00	21.58	17.56	15.75
60	29.87	29.31	19.20	12.53	9.09
70	33.21	31.15	16.75	11.03	7.87
80	37.95	32.18	15.20	8.99	5.66

从表 1 可以看出,1-丁烯二聚物、三聚物的选择性随温度的升高呈现上升的趋势,而 1-丁烯四聚物、五聚物和六聚物的选择性随温度的升高呈现下降的趋势.由此可以得出,升高反应温度使 1-丁烯向低聚

方向移动. 综合考虑催化剂活性和产物选择性, 选择最佳的反应温度为 50 °C.

2.1.2 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 对催化活性和产物选择性的影响

在主催化剂浓度 0.43 mmol/L、助催化剂为 MAO、反应温度 50 °C、反应时间 2 h 条件下, $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 对催化剂活性的影响如图 2 所示.

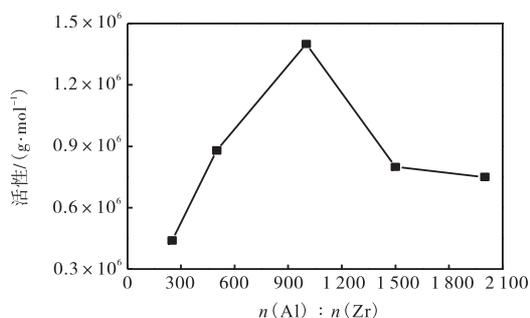


图 2 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 对催化剂活性的影响

Fig. 2 Effects of Al/Zr molar ratio on catalytic activity

从图 2 可以看出, 随着 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 的增加, 1-丁烯齐聚反应活性呈先升后降的趋势. 助催化剂 MAO 在茂金属催化体系中起着十分重要的作用: (1) 清除反应体系中的杂质; (2) 促进烷基化的阳离子活性中心的形成; (3) 通过与阳离子形成铝氧烷复合物稳定阳离子, 避免催化剂以双分子反应方式失活. 所以当 MAO 的加入量过少时, 体系中的水氧等杂质会将其消耗掉一部分, 由于 Al 的减少, 减少了其与主催化剂络合形成的活性中心的数量, 进而导致聚合反应活性较低. 同时烷基铝氧烷与单体在活性中心上存在着竞争吸附, 过量的烷氧基铝会使活性中心过度还原, 从而使茂金属催化剂失活, 因此当 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 过大时, 催化剂的活性会降低. 故 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 存在着一个最佳比值.

在主催化剂浓度 0.43 mmol/L、助催化剂为 MAO、反应温度 50 °C、反应时间 2 h 条件下, $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 对 1-丁烯齐聚反应产物选择性的影响见表 2.

表 2 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 对 1-丁烯齐聚产物选择性的影响

Tab. 2 Effects of Al/Zr molar ratio on 1-butylene oligomers' distribution

$n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$	产物选择性/%				
	二聚物	三聚物	四聚物	五聚物	六聚物
250	25.74	25.43	20.33	15.48	13.02
500	23.88	25.15	21.07	15.52	14.38
1 000	20.11	25.00	21.58	17.56	15.75
1 500	18.14	22.46	21.24	20.13	18.03
2 000	18.36	23.60	22.15	17.52	18.36

由表 2 可以看出: 1-丁烯二聚物、三聚物的选择性均随 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 的增大呈现下降的趋势; 四聚物的选择性随 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 的增大, 变化不大; 五聚物、六聚物的选择性均随 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 的增大呈现上升的趋势. 由此表明, $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 的增大有利于 1-丁烯的多聚. 综合考虑催化剂活性和产物选择性, 选定 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 1 000$ 为最佳比值.

2.1.3 不同助催化剂对催化剂活性和产物选择性的影响

在主催化剂浓度 0.43 mmol/L、 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 1 000$ 、反应温度 50 °C、反应时间 2 h 条件下, 不同助催化剂对催化剂活性的影响如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 在其他反应条件均相同的情况下, MAO 作助催化剂, 双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆催化 1-丁烯齐聚反应活性最高. MAO 是由三甲基铝部分水解得到的一种低分子质量齐聚物. 正是由于 MAO 的出现才实现了茂金属催化剂对 α -烯烃的高活性聚合.

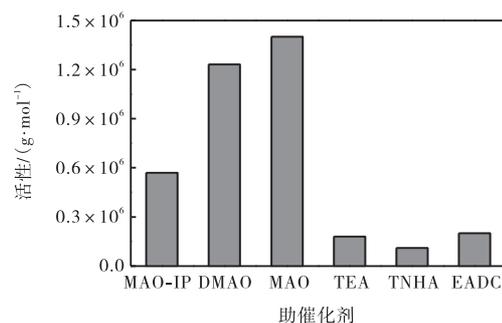


图 3 不同助催化剂对催化剂活性的影响

Fig. 3 Effects of different cocatalysts on catalytic activity

在主催化剂浓度 0.43 mmol/L、 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 1 000$ 、反应温度 50 °C、反应时间 2 h 条件下, 不同助催化剂对 1-丁烯齐聚反应产物选择性的影响见表 3.

表 3 不同助催化剂对 1-丁烯齐聚产物选择性的影响

Tab. 3 Effects of different cocatalysts on 1-butylene oligomers' distribution

助催化剂	选择性/%				
	二聚物	三聚物	四聚物	五聚物	六聚物
MAO-IP	23.12	25.94	21.18	15.49	14.27
DMAO	23.63	26.57	22.43	13.52	13.85
MAO	20.11	25.00	21.58	17.56	15.75
TEA	71.83	2.70	3.99	12.44	9.04
TNHA	3.28	58.57	8.09	19.46	10.60
EADC	0.90	15.11	63.71	14.05	6.23

由表 3 可以看出: 当 TEA 作助催化剂时, 1-丁烯二聚物选择性高; TNHA 作助催化剂时, 1-丁烯三聚

物选择性高;EADC作助催化剂时,1-丁烯四聚物选择性高;而MAO-IP、DMAO、MAO作催化剂时,1-丁烯各个齐聚物的选择性较均衡,差异不大.综合考虑催化剂活性和产物选择性,最佳的助催化剂为MAO.

2.1.4 反应时间对催化剂活性和产物选择性的影响

在主催化剂浓度 0.43 mmol/L、助催化剂为 MAO、 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 1000$ 、反应温度 50 °C 条件下,反应时间对催化剂活性的影响如图 4 所示.

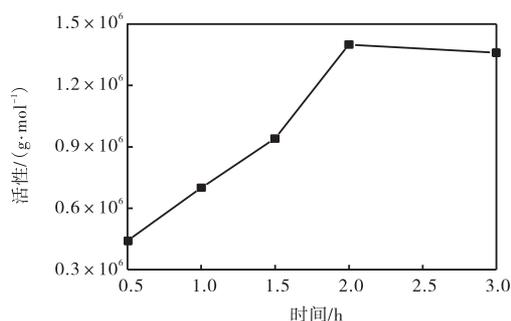


图 4 反应时间对催化剂活性的影响

Fig. 4 Effects of reaction time on catalytic activity

由图 4 可以看出,催化剂活性在初始阶段随着反应时间的延长增加得较快,2 h 以后 1-丁烯的转化率增长趋势变缓,催化剂活性趋于平缓.而由表 4 的产物分析数据可以看出,该条件下 1-丁烯齐聚物的选择性随着时间的变化没有呈现明显的规律性.综合考虑催化剂活性和产物选择性,确定最佳的反应时间为 2 h.

表 4 反应时间对 1-丁烯齐聚产物选择性的影响

Tab. 4 Effects of reaction time on 1-butylene oligomers' distribution

时间/h	产物选择性/%				
	二聚物	三聚物	四聚物	五聚物	六聚物
0.50	29.22	31.13	22.81	9.97	6.86
1.00	23.88	25.15	21.07	15.52	14.38
1.50	27.52	30.74	24.31	10.22	7.21
2.00	20.11	25.00	21.58	17.56	15.75
3.00	24.02	28.62	24.17	17.56	10.82

2.2 齐聚物的 ¹H NMR 分析

1-丁烯齐聚物是多种烯烃的混合物,其中所含的齐聚物存在多种同分异构体,化合物种类不尽其数,因此不同化学环境的氢类型也非常多,所得的谱图很复杂.本文将所得齐聚物通过蒸馏法除去溶剂环己烷及二聚物 C₈ 后,剩余馏分采用 ¹H NMR 进行分析,参照文献[4-7]的方法对图 5 ¹H NMR 谱中各类氢

进行归属,结果见表 5. 根据 ¹H NMR 谱图以及积分曲线,可以取得甲基、亚甲基和次甲基质子的峰面积,由此可以计算出所得齐聚产物的支化度. $BI = (1/3 \times 6.21) / [1/2(1.98 + 1.19 + 7.40 + 0.64 + 2.04)] = 0.3125$. 并且 $I_{0.50-1.00} < I_{1.00-2.00}$, 证明亚甲基和次甲基较多,而甲基较两者少,说明产物以长链链烯烃为主要烯烃组成,所含支链较少.

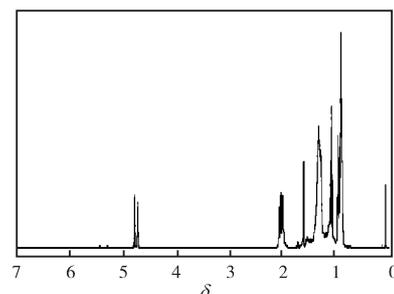


图 5 除溶剂及 C₈ 二聚物后 1-丁烯齐聚物的 ¹H NMR 谱图
Fig. 5 ¹H NMR spectrum of 1-butylene oligomers without solvent and C₈ dimer

表 5 各类烃氢的化学位移归属

Tab. 5 All kinds of hydrocarbon hydrogen chemical shift ownership

δ	氢类型	氢归属
6.30 ~ 4.50	H _{α}	连接在碳碳双键两侧碳上的氢
4.50 ~ 1.90	H _{α} (饱和)	连接在饱和 α 碳上的氢
1.90 ~ 1.00	H _{β} (饱和)	连接在 β, γ, δ (更远) 碳(CH ₂ , CH) 上的氢
1.00 ~ 0.50	H _{γ} (饱和)	连接在 γ, δ (更远) 甲基碳上的氢

¹H NMR 谱图中化学位移值为 4.675 ~ 4.742 的氢是连接在碳碳双键两侧碳上的氢,其双键值可以通过碘量法^[7]进行测定.测定后确定双键值为 1.905 mmol/g.

2.3 齐聚物的 ¹³C NMR 分析^[8-9]

由 ¹³C NMR 谱图(图 6)可以确认, $\delta = 38.5$ 为 T _{$\beta\beta$} 头-尾键节三级碳的化学位移; $\delta = 36.7$ 为 T _{$\alpha\beta$} 头-头键节三级碳的化学位移, S _{$\alpha\beta$} 与 T _{$\alpha\beta$} 重叠和 $\delta = 41.6$ 为 T _{$\alpha\gamma$} 头-头和尾-尾键节邻接的三级碳的化学位移,即 1-丁烯单体在配位时同时存在 1,2-插入和 2,1-插入两种方式.说明 1-丁烯齐聚物分子链中存在键节异构.并且在 $\delta = 24.5 \sim 28.0$ 之间有多重峰,而在 $\delta = 27.1$ 处并没有侧链亚甲基(CH₂)的等规构型吸收峰,说明 1-丁烯齐聚分子链中各单体单元的构型是无规律分布.

2.4 齐聚物的物理性质分析

根据 GB/T 265—1988 《石油产品运动黏度测定法和动力黏度计算法》测量所得齐聚物的运动黏度,

得到齐聚物在 20 °C 时,运动黏度为 5.8 mm²/s; 根据 GB/T 1884—2000 《原油和液体石油产品密度实验室

测定法(密度计法)》测定所得齐聚物的密度为 0.822 8 g/cm³, 适合用作柴油。

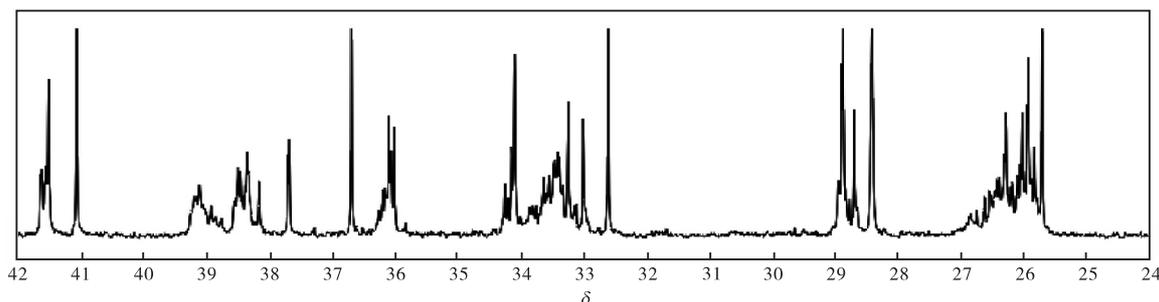


图 6 除溶剂及 C₈ 二聚物后 1-丁烯齐聚物的 ¹³C NMR 谱图
Fig. 6 ¹³C NMR spectrum of 1-butylene oligomers without solvent and C₈ dimer

3 结 论

本文采用双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆/MAO 催化体系催化 1-丁烯齐聚, 确定了茂金属催化剂催化 1-丁烯齐聚反应的最佳反应条件. 通过蒸馏法除去溶剂和 C₈ 二聚物后, 所得齐聚产物的支化度为 0.312 5, 双键值为 1.905 mmol/g, 20 °C 运动黏度为 5.8 mm²/s, 质量密度为 0.822 8 g/cm³, 适合用作柴油。

参考文献:

- [1] 纪华, 吕毅军, 胡津仙, 等. 烯烃齐聚催化反应研究进展[J]. 化学进展, 2002, 14(2): 146-155.
- [2] 宋瑞琦, 相宏伟, 李永旺, 等. 烯烃齐聚合成液体燃料[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(增刊): 79-89.
- [3] 姚亚平. 混合丁烯催化齐聚及齐聚产物利用技术开发[J]. 石油化工动态, 2000, 8(4): 52-55.

- [4] 王会东, 胡晓黎, 李建明, 等. 加氢润滑油基础油结构组成与氧化安定性关系研究: II. 核磁共振研究加氢润滑油基础油结构组成[J]. 润滑油与燃料, 2007, 17(3): 8-15.
- [5] 陆善祥, Gray M R. 重油和沥青中饱和碳的定量估计[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 1994, 20(4): 514-521.
- [6] 廖克俭, 戴跃玲, 丛玉凤. 石油化工分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 322-324.
- [7] Al-Aeeb A. The synthesis of 1-butene oligomers with vinylendgroups and their use in further reactions [D]. Cape Town: University of Stellenbosch, 2007.
- [8] 黄启谷, 林尚安, 祝方明, 等. 单茂钛催化剂催化丁烯-1 聚合及高分子量无规聚丁烯-1 的合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(1): 167-169.
- [9] 黄启谷, 祝方明, 伍青, 等. 茂金属催化聚合的聚 1-丁烯的结构表征[J]. 高分子学报, 2001(1): 48-51.

责任编辑: 周建军