

# 乙烯四聚合成 1-辛烯助催化剂研究进展

范昊男,曹晨刚,姜 涛\*

(天津科技大学化工与材料学院,天津 300457)

**摘要:**1-辛烯是生产高性能聚烯烃、高端润滑油的主要原料,其生产技术直接影响聚烯烃和润滑油行业的发展。乙烯选择性四聚合成 1-辛烯,具有产物选择性高、纯度高、原子经济性好等优点,是 1-辛烯生产技术的发展趋势,备受学术界及工业界的青睐。乙烯选择性四聚催化体系常用甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂,其用量直接影响乙烯选择性四聚的生产成本。降低 MAO 的用量,或不用 MAO 是乙烯选择性四聚合成 1-辛烯技术追求的目标。本文综述了乙烯选择性四聚催化体系助催化剂 MAO 的作用机理,以及非 MAO 体系乙烯四聚合成 1-辛烯技术新进展。

**关键词:**乙烯四聚; 1-辛烯; 铬催化剂; 甲基铝氧烷; 助催化剂

## 引言

1-辛烯和 1-癸烯等线性  $\alpha$ -烯烃是一类重要的有机化工原料,在聚乙烯共聚单体、表面活性剂合成中间体、合成润滑油和油品添加剂等领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。线性  $\alpha$ -烯烃的生产主要有石蜡裂解、乙烯齐聚和煤化工抽提分离等工艺,其中乙烯齐聚是生产线性  $\alpha$ -烯烃的主要方法。传统的乙烯齐聚工艺产物主要是由  $C_4 \sim C_{30}$  的线性  $\alpha$ -烯烃组成,如果需要 1-辛烯、1-癸烯等单一的线性  $\alpha$ -烯烃则需要通过精馏分离实现。相比之下乙烯选择性四聚、五聚合成 1-辛烯和 1-癸烯等具有目的产物选择性高、生产成本低、原子经济性好的优势<sup>[2]</sup>。

1977 年,Manyik 等<sup>[3]</sup>报道了 2-乙基己酸铬( $Cr(EH)_3$ )和部分水解的三异丁基铝(PIBAO)可催化乙烯选择性三聚合成了 1-己烯。1989 年,Briggs<sup>[4]</sup>发现通过引入供电子配体可以使 1-己烯的选择性达到 74%,推测了乙烯可能是通过成环机理高选择性生成 1-己烯。随着乙烯三聚合成 1-己烯的成功应用,以铬为中心金属的乙烯选择性齐聚催化体系的开发也成了研究的热点。2004 年 Sasol 公司报道了乙烯四聚高选择性合成 1-辛烯的催化体系<sup>[5]</sup>,立即引起了国际上许多化学公司和科学家的广泛关注,在新型配体的设计与合成、助催化剂体系以及乙烯四聚合成 1-辛烯的反应机理等方面进行了深入的研究<sup>[6~9]</sup>。

在乙烯选择性四聚 PNP/ $Cr(III)$ 催化体系中,常用甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂<sup>[10, 11]</sup>。中心金属 Cr 在 MAO 的还原作用下可以得到  $Cr(I)$ 、 $Cr(II)$  和  $Cr(III)$  而形成乙烯选择性四聚的活性中心<sup>[12]</sup>。由于 MAO 结构复杂、生产技术难度大,国际上只有 Albemarle 和 AkzoNobel 等少数公司生产,因此其市场价格居高不下。因此,研究乙烯四聚催化体系中 MAO 的作用机理、降低 MAO 的用量是乙烯选择性齐聚技术追求的目标。本文综述了近年来国内外乙烯选择性齐聚助催化剂方面的研究结果,提出了乙烯选择性齐聚助催化剂的发展趋势。

## 1 铝基助催化剂

### 1.1 配体-铝的相互作用

乙烯选择性四聚  $Cr(III)$ /PNP 催化体系中助催化剂与 Cr 配合物作用形成  $[LnM^+][RX^-]$  离子对,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.007

收稿:2020-11-22;修回:2021-02-06;庆祝胡友良研究员 80 华诞专辑;

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0306703),国家自然科学基金资助项目(22071178,22050410271),中国石油科技创新基金项目(2019D-5007-0409)资助;

作者简介:范昊男(1997-),男,博士研究生,现从事烯烃齐聚催化剂的研究;

\* 通讯联系人:姜涛,电话:022-60601884, E-mail:jiangtao@tust.edu.cn.

其中的阳离子金属物种作为乙烯四聚的活性中心<sup>[13, 14]</sup>。在对催化剂和助催化剂的原位研究中发现: PNP 配体在铝基活化剂存在的情况下可能发生 PNP-PPN 异构化, 这个过程受到取代基的性质、质子化状态或金属配位的影响<sup>[15]</sup>。经过对配体-金属/铝配位的研究, 发现通常情况下与金属配位时配体发生了从 PNP 向 PPN 的异构(见图 1, A), 而 Al-活化剂与 PNP 配体的相互作用同样导致 PNP 通过异构化转化为 PPN 结构(见图 1, B)<sup>[15]</sup>。Agapie 等<sup>[16]</sup>利用 Al-活化剂(Lewis 酸物种)探究 PNP 到 PPN 的异构化途径, 发现异构化改变了配体的反应模式, 使配体更容易受到烷基亲核攻击, 从而产生各种降解产物。在乙烯四聚体系中, 异构化使 PNP 配体降解导致了聚合催化活性中心的形成。当 PNP 骨架中 N 原子上带有吸电子取代基时, 不仅有助于 PPN 的异构化, 而且可以稳定 PPN 异构体中的部分负电荷(见图 1, C)。此外, 与 *N*-烷基取代物相比, 连接在 N 上的芳基取代物更有利于异构化<sup>[17]</sup>。

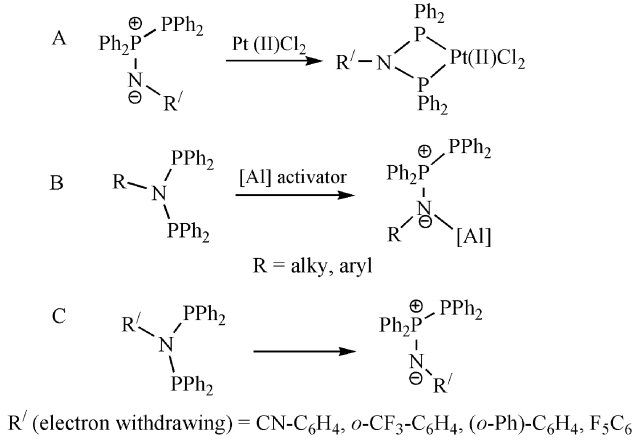


图 1 配体-金属配位(A); 配体-铝配位(B); 吸电子取代基使 PNP 异构为 PPN(C)

Figure 1 Ligand-Metal Coordination (A); Ligand-Al Coordination (B); electron with-drawing groups make PNP isomerize to PPN (C)

Al-活化剂的性质影响 PNP 配体的异构化。通常烷基铝试剂并不能单独促进 PNP 的异构化(见图 2, A), 但过量的烷基铝会抑制或屏蔽 Al 对配位体的活化, 并可能与生成对 PNP 异构化反应性较小的产物发生反应(见图 3)。反应体系中微量的水和卤化物会增加 Al 烷基前驱体促进 PNP 向 PPN 异构化的能力(见图 2, B; 图 4)。来自 Cr-前驱体的卤原子或过量的水可能促进 Al-活化剂的异构化。因此, 降低催化体系中的水含量、选择不易发生异构化的配体可能会降低聚合物的生成。

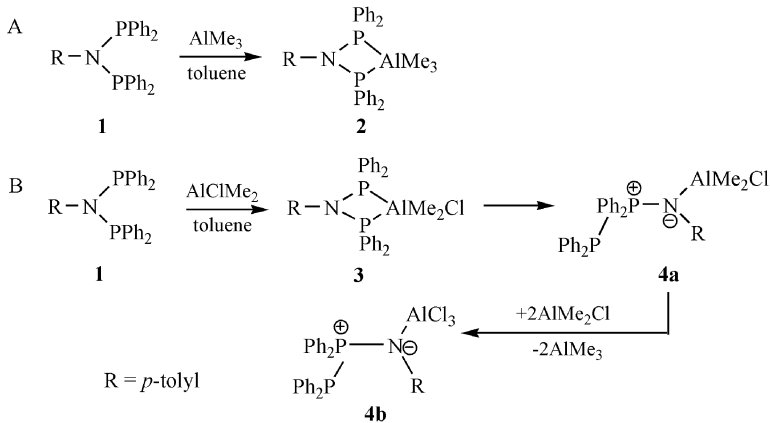


图 2 PNP 配体与 AlMe<sub>3</sub> (A) 和 AlClMe<sub>2</sub> (B) 的配位

Figure 2 Coordination of PNP ligand with AlMe<sub>3</sub> (A) and AlClMe<sub>2</sub> (B)

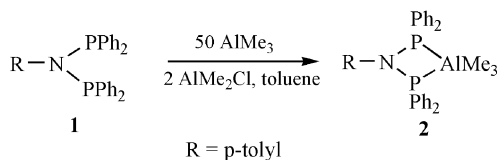
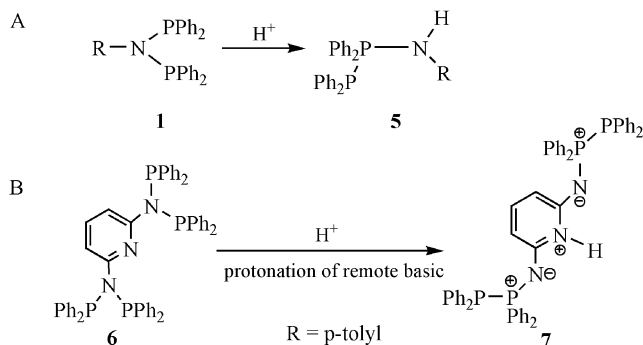
图 3 过量的 AlMe<sub>3</sub> 可以防止 PNP 的 PPN 异构化Figure 3 Excess AlMe<sub>3</sub> can prevent PNP from PPN isomerization

图 4 在水解铝基活化剂存在下,配体的质子化和异构化

Figure 4 Ligands protonation and isomerization in the presence of hydrolyzed Al-based activator

## 1.2 MAO 的结构

通常以有机硼作为助催化剂时, B/Cr 的摩尔比为 1 : 1, 因此多数乙烯选择性齐聚理论模型都是采用全氟芳基硼烷作为助催化剂形成离子对<sup>[18, 19]</sup>, 而 MAO 的离子对模型研究较少, 仍然具有挑战性<sup>[13, 20~22]</sup>。由于 MAO 在溶液中存在多种平衡态, 因此 MAO 的结构解析存在不确定性。此外, 三甲基铝(TMA)也参与了这些平衡, 这是强路易斯酸 TMA 与含氧齐聚物之间的平衡, 并将 MAO 转化为齐聚物<sup>[23]</sup>。MAO 的结构复杂, 其中 $[-\text{Al}(\text{Me})\text{O}-]_n$  单元结合可能形成一维线性链、环、三维簇和三维笼(见图 5)。Glaser 等<sup>[24]</sup>利用从头算理论方法对 TMA 水解形成 MAO 过程中可能的中间体进行了研究, 发现四甲基二铝氧烷(16)和氢氧三甲基二铝氧烷(17)分别是 DMAH 与 TMA 二聚体 14 和 DMAH 二聚体 11 通过 CH<sub>4</sub> 消除得到的主要产物。生成 18 的路径具有两种, 一种路径是 17 与 TMA 反应, 脱去 CH<sub>4</sub> 可以得到 18, 另一种路径是 16 与羟基铝氧烷(DMAH, 9)聚合, 脱去 CH<sub>4</sub> 可以生成关键中间体 18, 然后经历类似的步骤, 可以得到铝氧烷齐聚物(见图 6)。

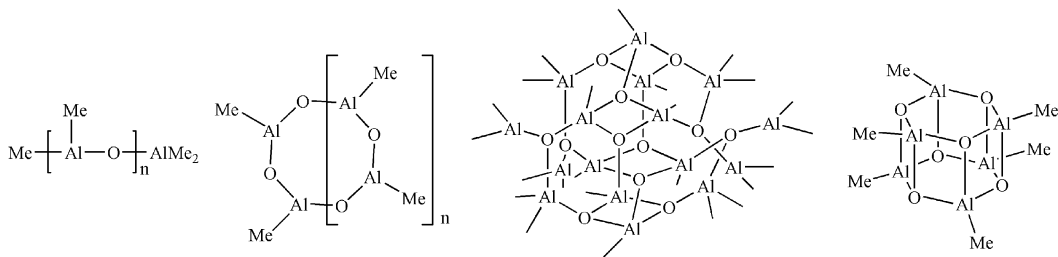


图 5 MAO 可能的结构

Figure 5 Possible structure of MAO

三维笼状结构中, 四个配位的铝原子由三个配位的氧原子桥接, 被认为是最稳定的结构<sup>[13]</sup>。经典 MAO ( $-(\text{AlOMe})_n-$ ) 笼中的四配位铝中心不具有显著的路易斯酸性, 残余 TMA 的存在是与 MAO 形成催化活性物种的必要条件。TMA 中的三配位铝具有足够的酸性, 并融入到 MAO 笼中, 激活其形成离子对<sup>[25]</sup>(见

图 7)。通过质子核磁共振方法研究证实,MAO 中残余的 TMA 可以键合到 MAO 笼中<sup>[26, 27]</sup>。

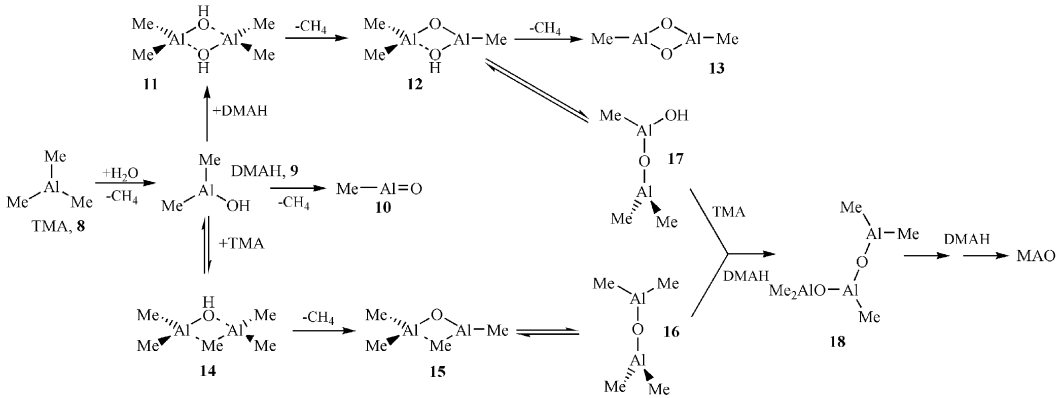


图 6 Glaser 等提出的 TMA 水解形成 MAO 的机理<sup>[24]</sup>

Figure 6 The mechanism of MAO formation by hydrolysis of TMA proposed by Glaser *et al*<sup>[24]</sup>.

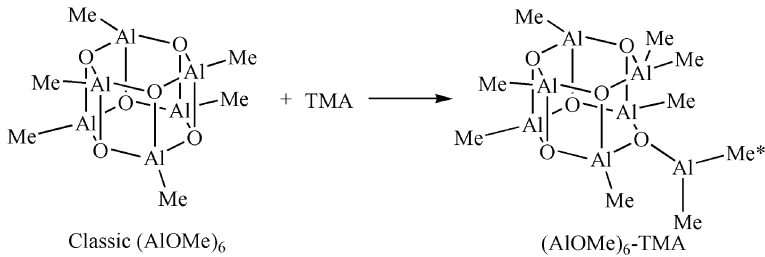


图 7 经典 MAO 笼中 TMA 的结合机制( $\text{Me}^*$  表示最有可能参与甲基化的 Me-基团)

Figure 7 Mechanism of the incorporation of TMA in classic MAO cage. ( $\text{Me}^*$  shows the most likely Me-group take part in methylation)

### 1.3 铬-铝的相互作用

DFT 研究表明,乙烯四聚 PNP/Cr(III)催化体系中 Cr 的烷基化归因于 TMA 而不是 MAO。TMA 结合到 MAO 笼在能量上是有利的,而且在结合 TMA 的 MAO 中形成的三配位铝中心展现出了较高的路易斯酸性。因此 TMA 有利于 MAO 通过桥接 Me 基团与铬环庚烷之间的相互作用。在 MAO 中,游离 TMA 的存在发挥了双重作用:①铬主催化剂前驱体的甲基化;②MAO 本身的激活与甲基化铬物种的相互作用和随后的离子对形成。铬环庚烷中间体与 TMA 扩展的 MAO 的结合方式如图 8 所示<sup>[28]</sup>。

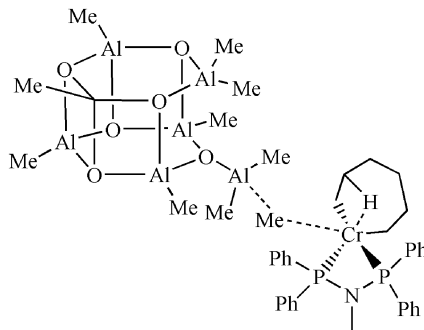


图 8  $(\text{AlOMe})_6\text{-TMA}$  与铬环庚烷配合物的相互作用

Figure 8 Interaction between  $(\text{AlOMe})_6\text{-TMA}$  and chromacycloheptane complexes

### 1.4 不同铝基助催化剂对催化性能的影响

Gambarotta 等<sup>[29]</sup>对乙烯四聚催化剂体系的前驱体  $[\text{PNP}]\text{CrCl}_3$  与铝基活化剂之间的相互作用进行了研究,用  $\text{AlMe}_3$  处理催化剂前驱体,得到了通过氯桥接的双核  $\text{Cr-Al}$  配合物  $\{[\text{PNP}]_2\text{Cr}(m\text{-Cl})\text{AlMe}_3\}[\text{ClAlMe}_3]_{0.34}[\text{Me}_4\text{Al}]_{0.66} \cdot 0.125(\text{C}_6\text{H}_{14}) \cdot 0.25(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)$  (见图 9)。该配合物在 MAO 的作用下,产生乙烯选择性三聚、四聚催化体系。通常较低的  $\text{Al/Cr}$  摩尔比可能不足以完全激活体系,而过量的  $\text{Al/Cr}$  摩尔比可能会干扰铬活性物质的形成或导致  $\text{Cr}$  物种的过度还原<sup>[10]</sup>。

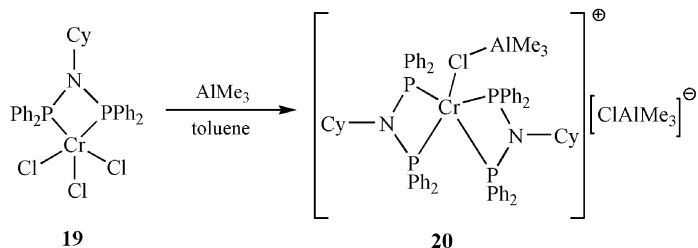


图 9 通过氯桥联的多相双核  $\text{Cr-Al}$  配合物的形成

Figure 9 Formation of heterodinuclear  $\text{Cr-Al}$  complex via chloride-bridging

## 2 有机硼助催化剂

研究表明:采用  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{AlR}_3$  和  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{AlR}_3$  等作为乙烯四聚的助催化剂,在液态产物选择性方面与 MAO 作为助催化剂的催化体系性能相当,但这些体系表现出失活速率很快、寿命很短,而且这种失活率随着烷基化剂 ( $\text{AlEt}_3$ ) 用量的增加而增加。其原因被认为是烷基化剂与硼烷/硼酸盐发生烷基交换的结果(见图 10)<sup>[30~32]</sup>。另一项研究发现,具有稳定的弱配位  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$  阴离子助催化剂(23)(见图 11)的乙烯四聚体系具有高活性和长寿命<sup>[33]</sup>。

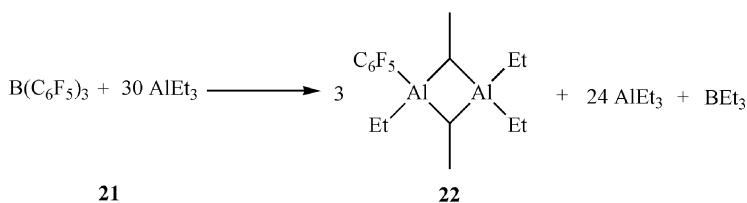


图 10 **21** 和  $\text{Al}$  活化剂之间的烷基/芳基转换

Figure 10 Alkyl/Aryl exchange between **21** and  $\text{Al}$ -activator

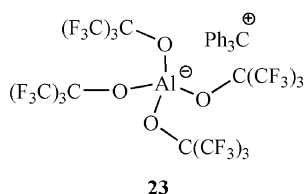


图 11 稳定弱配位阴离子助催化剂

Figure 11 Stabilized weakly coordinated anion co-catalyst

图 12 解释了助催化剂在控制  $1\text{-C}_6^=$  和  $1\text{-C}_8^=$  选择性方面作用的机制,表明  $\text{Cr}^+$  阳离子和助催化剂阴离子通过架桥烷基或氧供体的配位随时间变化而变化。三聚活性种和阴离子之间的强配位使体系迅速失活,而四聚活性种和阴离子之间的弱配位有利于四聚反应的进行<sup>[34]</sup>。阳离子  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $\text{PNP}$ ) 配合物还与  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  阴离子配对(见图 13),在氯苯溶剂中用普通烷基化剂  $\text{AlEt}_3/\text{Al}^i\text{Bu}_3$  活化时,显示出与以

MAO 为助催化剂的 Sasol 体系<sup>[5]</sup>相当的活性和选择性<sup>[35]</sup>。该研究表明,带有长链 PNP 配体 25 的配合物在脂肪族溶剂中表现出较高的活性。配体 25 在环己烷中获得了较高的活性(168kg/g Cr/h),比在甲基环己烷中获得的活性(89kg/g Cr/h)高一倍,甚至高于在甲基环己烷中基于 MAO 的 Sasol 体系(163kg/g Cr/h)。基于配体 25 的催化体系还具有可忽略不计的失活、可忽略不计(0.3%)的 PE 形成以及在环己烷溶剂中较少的高副产物(>C10)形成等优点。

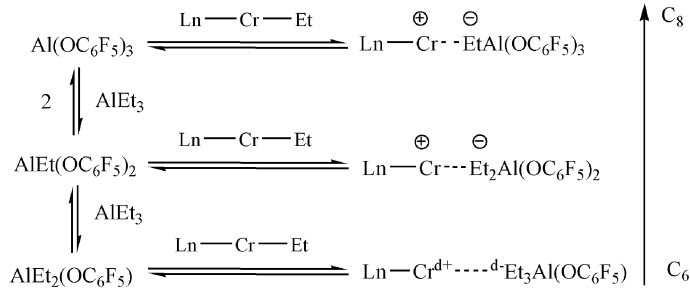


图 12 助催化剂对 C<sub>6</sub>/C<sub>8</sub> 选择性的控制机理

Figure 12 Selective control mechanism of cocatalyst for C<sub>6</sub>/C<sub>8</sub>

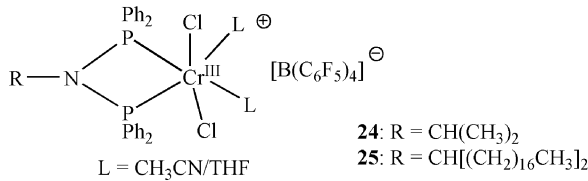


图 13 阳离子 Cr<sup>III</sup> (PNP) 配合物与阴离子 [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 配对

Figure 13 The cation Cr<sup>III</sup> (PNP) complex is paired with anion [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

Rucklidge 等<sup>[36]</sup>研究了 Cr<sup>I</sup> 阳离子 [Cr(CO)<sub>4</sub>(P∩P)]<sup>+</sup> {P∩P = PNP<sup>iPr</sup>、bis(diphenylphosphino) ethane(dppe)、Ph<sub>2</sub>P-O-PPh<sub>2</sub>(POP)} 与 [Al{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 和 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 阴离子形成的离子对,用于选择性乙烯四聚。该研究表明,Cr<sup>I</sup> 阳离子与弱配位阴离子 [Al{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 是活性催化体系的必要条件,而 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 和 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 等相对强配位阴离子对催化有负面影响。此外,研究还发现三烷基铝的存在是羰基配位体从 Cr<sup>I</sup> 络合物中提取的必要条件,同时也是毒害物清除剂。最近,证明了 Cr 催化剂对乙烯四甲基化的随机活化。用双(芳基)醚有机镁处理 CrCl<sub>2</sub>(*p*-tolyl)(THF)<sub>3</sub> 或 CrCl<sub>2</sub>Me(THF)<sub>3</sub>, 然后通过双齿 PNP 配体取代 THF 分子,从而得到 6 配位的配合物 26<sup>[37]</sup>。在用 [H-(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][BAR'<sub>4</sub>](Ar' = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) 处理时,导致芳基或甲基配体质子分解(见图 14)。随后向催化剂中加入乙烯导致高催化活性形成 1-辛烯和 1-己烯,同时只有较少的聚合物形成。这些催化剂的活性和选择性与使用大过量 MMAO 的 CrCl<sub>3</sub> 前催化剂相当。

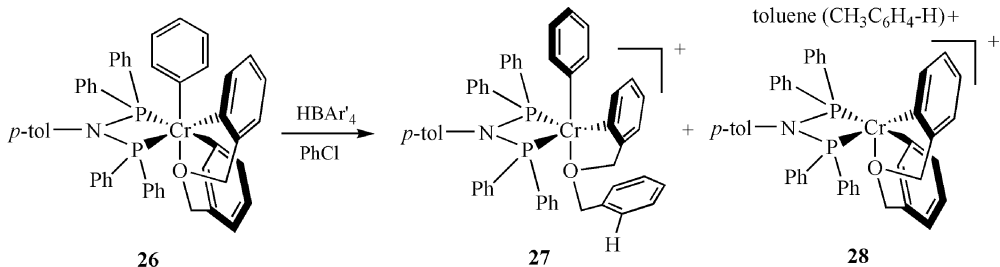


图 14 [H-(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][BAR'<sub>4</sub>](Ar' = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) 使芳基或甲基配体质子分解

Figure 14 [H-(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][BAR'<sub>4</sub>](Ar' = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) leads to aryl or methyl ligand protonolysis

### 3 结语

近年来国内外学者围绕乙烯四聚高选择性合成 1-辛烯的催化体系进行了深入的研究,但目前该催化体系仍存在产物选择性偏低、催化活性偏低、助催化剂 MAO 成本高和副产物聚乙烯容易堵塞反应器等问题。因此,从乙烯四聚的反应机理入手对该催化体系进行深入研究,提高乙烯四聚催化体系的选择性,探索乙烯五聚制 1-癸烯的可能性,促进该工艺的尽快工业应用是非常有意义的。

### 参考文献:

- [1] Speiser F, Braunstein P, Saussine L. *Acc Chem Res*, 2005, 38(10): 784~793.
- [2] Light Linear Alpha Olefin Market Study. IHS Markit, 2017.
- [3] Manyik R M, Walker W E, Wilson T P. *J Catal*, 1977, 47(2): 197~209.
- [4] Briggs J R. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1989, 11(11): 674~675.
- [5] Bollmann A, Blann K, Dixon J T, Hess F M, Killian E, Maumela H, McGuinness D S, Morgan D H, Neveling A, Otto S. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(45): 14712~14713.
- [6] 魏雪莹, 吴玮, 乃永宁, 姜梦圆, 田诗伟, 毛国梁. *应用化学*, 2020: 1~19.
- [7] 刘清云, 高榕, 侯俊先, 孙文华. *有机化学*, 2013, 33(4): 808~814.
- [8] Wass D F. *Dalton Trans*, 2007, (8): 816~819.
- [9] Alferov K A, Belov G P, Meng Y. *Appl Catal, A*, 2017, 542: 71~124.
- [10] Jiang T, Liu X, Ning Y, Chen H, Luo M, Wang L, Huang Z. *Catal Commun*, 2007, 8(7): 1145~1148.
- [11] 李博民, 刘柏平, 刘振. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 44(3): 303~307.
- [12] Jabri A, Mason C B, Sim Y, Gambarotta S, Burchell T J, Duchateau R. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(50): 9717~9721.
- [13] Chen E Y X, Marks T J. *Chem Rev*, 2000, 100(4): 1391~1434.
- [14] Macchioni A. *Chem Rev*, 2005, 105(6): 2039~2074.
- [15] Fei Z, Dyson P J. *Coord Chem Rev*, 2005, 249(19): 2056~2074.
- [16] Lifschitz A M, Hirscher N A, Lee H B, Buss J A, Agapie T. *Organometallics*, 2017, 36(8): 1640~1648.
- [17] Fei Z, Ang W H, Zhao D, Scopelliti R, Dyson P J. *Inorg Chim Acta*, 2006, 359(9): 2635~2643.
- [18] McGuinness D S, Brown D B, Tooze R P, Hess F M, Dixon J T, Slawin A M Z. *Organometallics*, 2006, 25(15): 3605~3610.
- [19] Köhn R D, Smith D, Mahon M F, Prinz M, Mihan S, Kociok-Köhn G. *J Organomet Chem*, 2003, 683(1): 200~208.
- [20] Belleli P G, Castellani N J. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 253(1): 52~61.
- [21] Yang S H, Huh J, Jo W H. *Macromolecules*, 2005, 38(4): 1402~1409.
- [22] 封智超, 毛国梁, 吴韦, 刘振华. *石油学报(石油加工)*, 2018, 34(1): 190~202.
- [23] Resconi L, Bossi S, Abis L. *Macromolecules*, 1990, 23(20): 4489~4491.
- [24] Glaser R, Sun X. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(34): 13323~13336.
- [25] Watanabe M, Mcmahon C N, Harlan C J, Barron A R. *Organometallics*, 2001, 20(13): 2938~2938.
- [26] Imhoff D W, Simeral L S, Sangokoya S A, Peel J H. *Organometallics*, 1998, 17(10): 1941~1945.
- [27] Sugano T, Matsubara K, Fujita T, Takahashi T. *J Mol Catal*, 1993, 82(1): 93~101.
- [28] Janse Van Rensburg W, van Den Berg J A, Steynberg P J. *Organometallics*, 2007, 26(4): 1000~1013.
- [29] Jabri A, Crewdson P, Gambarotta S, Korobkov I, Duchateau R. *Organometallics*, 2006, 25(3): 715~718.
- [30] McGuinness D S, Overett M, Tooze R P, Blann K, Dixon J T, Slawin A M. *Organometallics*, 2007, 26(4): 1108~1111.
- [31] Bochmann, Sarsfield M J. *Organometallics*, 1998, 17(26): 5908~5912.
- [32] Klosin J, Roof G R, Chen E Y X, Abboud K A. *Organometallics*, 2000, 19(23): 4684~4686.
- [33] McGuinness D S, Rucklidge A J, Tooze R P, Slawin A M. *Organometallics*, 2007, 26(10): 2561~2569.
- [34] Metz M V, Sun Y, Stern C L, Marks T J. *Organometallics*, 2002, 21(18): 3691~3702.
- [35] Kim E H, Lee H M, Jeong M S, Ryu J Y, Lee J, Lee B Y. *ACS Omega*, 2017, 2(3): 765~773.
- [36] Rucklidge A J, McGuinness D S, Tooze R P, Slawin A M Z, Pelletier J D A, Hanton M J, Webb P B. *Organometallics*, 2007, 26(10): 2782~2787.
- [37] Hirscher N A, Agapie T. *Organometallics*, 2017, 36(21): 4107~4110.

## Advances of Cocatalysts in Ethylene Tetramerization to 1-Octene

FAN Hao-nan, CAO Chen-gang, JIANG Tao\*

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

**Abstract:** 1-Octene is the main raw material for the production of high-performance polyolefins and high-end lubricants, and its production technology directly affects the development of polyolefin and lubricant industries. Ethylene selective tetramerization to 1-octene offers several advantages, such as high product selectivity, high purity, and good atomic economy. It is the trend of 1-octene production technology and is highly favored by academia and industry. Methylaluminoxane (MAO) is commonly used as cocatalyst in ethylene selective tetramerization catalytic systems, and its dosage directly affects the production cost of ethylene selective tetramerization. Reducing the amount of MAO, or not using MAO, is the goal of ethylene selective tetramerization to 1-octene technology. In this paper, we review the mechanism of MAO cocatalysts in ethylene selective tetramerization catalytic system and the new development of ethylene tetramerization to 1-octene technology in non-MAO system.

**Key words:** Ethylene tetramerization; 1-Octene; Chromium catalyst; Methylaluminoxane; Cocatalysts