

镍系催化剂选择性催化乙烯二聚研究进展

牟玉强*, 霍宏亮, 蒋 岩, 于部伟, 马鸿钰

(中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心, 大庆 163714)

摘要: 1-丁烯和 2-丁烯是重要的有机合成原料, 可以通过金属催化剂选择性催化乙烯二聚合成丁烯。乙烯选择性二聚合成丁烯的催化剂通常有镍催化体系、钒催化体系、钨催化体系、铁或钴催化体系、钼催化体系以及钛催化体系等。近年来镍系催化剂催化乙烯选择性二聚取得了很大的进展, 本论文对近年来镍系催化剂催化乙烯选择性二聚进行了综述。主要概述了[NN]、[NO]、[NP]等均相的镍催化剂, 同时也概述了非均相或负载的镍催化剂催化乙烯选择性二聚的研究进展。

关键词: 1-丁烯; 2-丁烯; 乙烯; 选择性二聚; 镍系催化剂

引言

1-丁烯是重要的基本有机合成原料, 用它可制取丁二烯、甲乙酮、仲丁醇、顺丁烯二酸酐、醋酸等。由 1-丁烯作为共聚单体而制得的线性低密度聚乙烯(LLDPE)和高密度聚乙烯(HDPE), 其作为系带分子提供的短、侧支链结构能够赋予聚乙烯片晶之间更强的结合力, 明显提升了聚乙烯的性能, 它的抗裂性、拉伸、流变、屈服极限等物理和机械性能优于均聚物^[1~3]。2-丁烯也是非常重要的化工原料, 2-丁烯与乙烯交叉歧化可以制得丙烯^[4], 而丙烯是生产聚丙烯材料的单体。

生产 1-丁烯的方法有混合 C₄ 分离、乙烯低聚制备系列 α -烯烃和乙烯选择性二聚生产 1-丁烯^[2]。其中混合 C₄ 分离方法由于乙烷制乙烯技术兴起同时高能耗, 导致该技术应用减少; 而乙烯低聚制备系列 α -烯烃技术生产的是宽分布的 α -烯烃, 反应的选择性低, 分离成本较高。而高选择性的催化乙烯二聚生产 1-丁烯是目前综合最优的技术。以乙烯为原料生产 1-丁烯技术, 具有产品纯度高、加工成本低的优势。近年来随着煤化工 MTO、乙烷制乙烯等技术的产业化, 利用廉价乙烯生产高品质的共聚单体, 不仅解决了配套聚乙烯装置的单体需求, 且共聚产品成本低、经济性好, 具有广阔的应用前景。

当前, 乙烯选择性二聚合成丁烯的催化剂通常有镍催化体系、钒催化体系、钨催化体系、铁或钴催化体系、钼催化体系以及钛催化体系等^[4]。镍系催化剂催化乙烯选择性二聚具有较高的活性和选择性, 近期取得了很大的进展, 本文将对镍系催化体系选择性催化乙烯二聚进行详细介绍。均相的镍催化剂主要从不同的配体类型进行概述, 同时也概述了非均相或负载的镍催化剂催化乙烯选择性二聚的研究进展。

1 镍选择性催化乙烯二聚机理

镍系催化剂催化乙烯选择性二聚生成 1-丁烯和 2-丁烯的机理如图 1 所示。氢化物机制是被广泛接受的一种机理, 它由三个步骤组成: 插入、增长和消除。第一步是将乙烯插入金属-氢键中; 第二步乙烯进一步插入金属-烷基键会产生增长产物; 第三步通过发生 β -氢消除形成产物丁烯, 使催化剂(LNiH)重新进入催化循环^[5]。

乙烯二聚生成 1-丁烯, 而部分 1-丁烯通过再次插入和 β -H 消除异构化为 2-丁烯。丁烯产物中双键的位置由催化剂在二聚反应过程中移动氢原子的能力决定的。而移动氢原子的能力取决于增长和消除

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.05.006

收稿: 2021-07-28; 修回: 2021-10-25;

* 通讯联系人: 牟玉强(1993-), 男, 黑龙江大庆市, 硕士, 工程师, 主要从事乙烯低聚合成 α -烯烃的研究工作, E-mail: muyuqiang09@163.com.

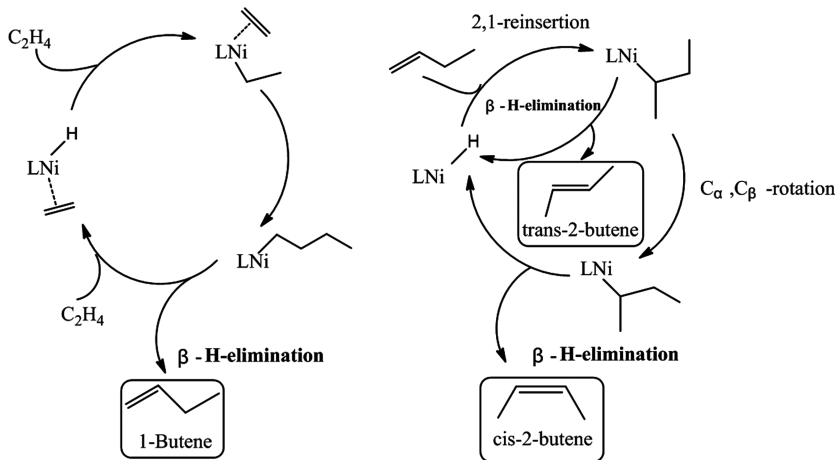


图 1 镍系催化剂催化乙烯选择性二聚生成丁烯机理

Figure 1 The mechanism of selective dimerization of ethylene to butene catalyzed by nickel-based catalysts

的速率,增长和消除反应哪一个占优势,取决于金属的性质及其氧化态、配体的性质和反应条件^[6~8]。IV 族和 VIII 族的过渡金属有利于 β -氢消除,这在二聚和低聚反应中很重要。相比之下,V 族和 VI 族过渡金属促进增长反应,使它们成为活性聚合催化剂。据报道,使用相同的金属后,链增长会随着金属氧化态的增加而减少。此外,已经发现配位配体的性质具有类似的作用,供体配体倾向于促进链增长,受体配体表现出相反的趋势^[9~13]。

2 均相镍系催化剂

2.1 [NN]配体镍系催化剂

2003 年,Casagrande 团队以三吡唑基硼酸镍为催化剂(结构如图 2 中配合物 **1**),分别考察了甲基铝氧烷(MAO)和三甲基铝(AlMe_3)为助催化剂时催化乙烯二聚的选择性和活性,1-丁烯的选择性从 45%~87%提高到 95%,活性从 $4.8 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 降低到 $1.7 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。实验结果表明加入 MAO 比加入 AlMe_3 时活性更低,选择性有所提高^[14]。

Kim 团队发现,以 2-(氨基)吡啶镍(II)配合物为催化剂(结构如图 2 中配合物 **2**)^[15],用倍半乙基氯化铝(EASC)活化,在 0℃ 反应 30min,催化乙烯二聚的活性能够达到 $3.6 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,生成的 C_4 组分为 88%,其中 1-丁烯的选择性为 81%,2-丁烯的选择性为 7%。这是目前文献报道的乙烯二聚最高活性之一。

Antonov 等采用镍系催化剂(结构如图 2 中配合物 **3**)作为主催化剂^[16],以 MAO 为助催化剂,在反应温度为 35℃、反应时间为 15min 的条件下,反应的活性达到 $6.2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,产物中 2-丁烯的选择性高达 80%,1-丁烯的选择性为 15%。结果表明该催化剂有利于高选择性生成 2-丁烯。

2.2 [NO]配体镍系催化剂

Sun 团队合成了一系列的与带有 N,O,S-供体的配体结合的镍系配合物^[17](结构如图 2 中配合物 **4**),在 0℃ 二氯甲烷溶剂中用 MAO 活化具有很好的乙烯二聚活性。该催化剂体系催化乙烯二聚活性达到了 $1.4 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,产物中 C_4 组分大约在 90%,2-丁烯的选择性是 85%~95%。

Auffrant 团队用亚氨基膦酚镍配合物做主催化剂(结构如图 2 中配合物 **5**)^[18],在 25℃ 用二乙基氯化铝(AlEt_2Cl)活化催化乙烯二聚发现,催化活性为 $7 \times 10^3 \sim 7 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,生成的 C_4 组分为 97.0%~99.6%,1-丁烯的选择性为 48%~93%。该催化剂催化乙烯选择性二聚的活性较低, C_4 组分及 1-丁烯的选择性较高。

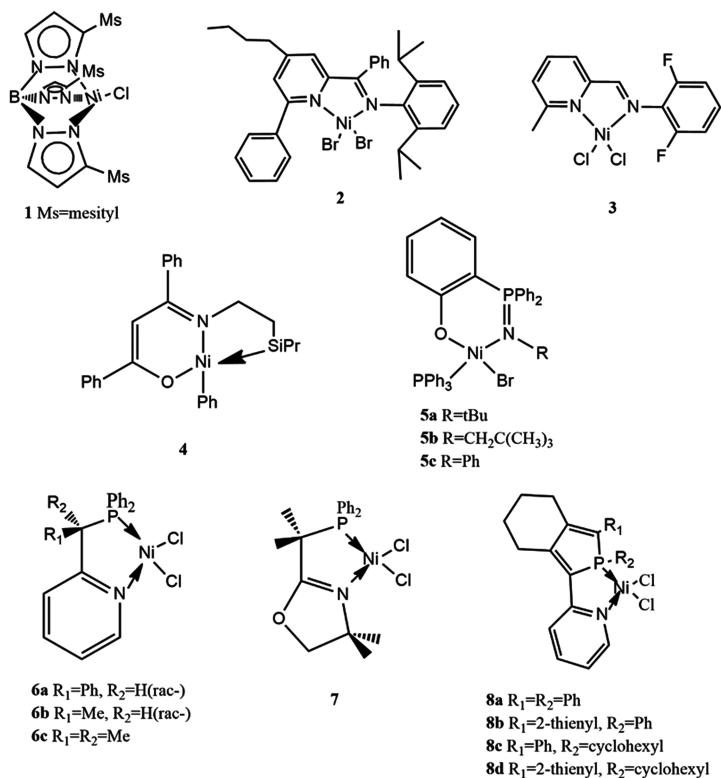


图 2 单中心镍系催化剂结构图

Figure 2 Structure diagram of a single-site nickel catalyst

2.3 [NP]配体镍系催化剂

Speiser 和 Braunstein 报道了一系列以双齿 P,N-膦吡啶为配体的镍配合物^[19](结构如图 2 中配合物 6 和 7),以二氯乙基铝(AlEtCl₂)为助催化剂甲苯为溶剂时,乙烯低聚的活性很低为 45g·mol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹,C₄ 组分的选择性相对较高为 54%~88%。当用 MAO 代替 AlEtCl₂ 时,虽然两者的选择性相近均为 69%~85%,但是 MAO 的催化产率仅是 AlEtCl₂ 的十分之一到五分之一。此外,用 MAO 时生成的 C₄ 组分中 2-丁烯的选择性降低,2-丁烯的选择性由 75%~91%降低到了 62%~67%。作者的研究表明一系列具有恶唑啉基 P,N-螯合物^[20](图 2 中配合物 7 的类似物)和吡啶-膦酸酯配体的镍配合物^[21]催化乙烯二聚的产率和选择性较低。

Souza 团队以另外一种 P,N 螯和配体即 2-吡啶基膦作为配体形成了一系列的镍配合物^[22](结构如图 2 中配合物 8),在 0 或 10℃用 AlEtCl₂ 活化以氯苯为溶剂催化乙烯二聚,乙烯低聚的活性很高达到了 2.0×10⁵g·mol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹,全部 C₄ 的选择性为 71%~97%,随着乙烯压力的提高,1-丁烯的选择性大幅度提高,乙烯压力为 1.1bar 时 1-丁烯的选择性为 1%,当压力提高到 44bar 时,1-丁烯的选择性达到了 80%。这是由于乙烯压力高时,过量的乙烯抑制了 1-丁烯重新与镍结合。

3 非均相的镍系催化剂

这是在载体上沉积一种氧化物或络合物形态的活性镍的催化剂。载体是金属有机骨架、SiO₂、聚合物材料等^[5]。

3.1 有机骨架载体

Canivet 将吡啶甲基苯胺基镍(II)配合物负载在 MIL-101 金属有机物骨架上。用 AlEt₂Cl 做活化剂催化乙烯二聚,95%以上生成 1-丁烯,反应活性为 9.5×10³g·mol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹。该材料在 15~25℃的

温度范围内表现出最高的活性^[23]。

Dincă 等通过阳离子交换将镍离子引入到锌有机骨架 MFU-4l 中,获得镍含量为 10% 的 Ni-MFU-4l 材料,在反应温度 25℃、MAO 当量 100~500 的条件下,该复合材料有较好的乙烯二聚活性,活性达 $2.2 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,得到 C_6 和 C_4 低聚物的混合物,其中 C_4 选择性为 89%~97%,1-丁烯选择性为 72%~95%。该研发团队连续重复低聚反应可实现 8 个循环(72h),催化剂仍保持较高活性^[24]。

3.2 二氧化硅载体

Haumann 和 Wasserscheid 开发了一种连续的方法,在二氧化硅上负载镍(II)的配合物催化乙烯二聚生成 1-丁烯,同时一部分异构化为 2-丁烯。在 25℃ 的气相反应条件下,催化剂连续运行 80h,催化活性没有明显损失,在整个反应过程中进行了多达 10^5 个催化循环,生成了含 53wt%~82wt% 丁烯的低聚物混合物, C_4 馏分中的 2-丁烯选择性为 95%~96%。二氧化硅载体的结构性质特点有利于反应热的释放,可改善催化剂的活性和稳定性^[25,26]。

3.3 有机聚合物载体

Farha 和 Lee 等通过链接反应制备了一种多孔有机聚合物(POP),然后用 NiCl_2 进行金属化,合成了一种非均相的单中心催化剂 Ni(II)-POP-1。该催化剂在庚烷中于 0 或 20℃ 下用 AlEt_2Cl 活化后,具有中等的乙烯二聚活性,催化活性为 $4.5 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,其中 C_4 组分为 53%~83%。由于反应温度和压力的变化(5~20bar)^[27],1-丁烯和 2-丁烯的选择性比例在 5:1 到 1:1 之间变化。

4 结论与展望

在均相镍系催化剂催化乙烯选择性二聚中,2-(氨基)吡啶镍(II)配合物的[NN]配体镍系催化剂催化乙烯二聚的活性和 1-丁烯的选择性最高,乙烯二聚活性高达 $3.6 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,1-丁烯选择性达到 81%;[NO]配体镍系催化剂催化乙烯二聚活性较高,反应生成的 2-丁烯的选择性最高达到 85%~95%。综合可知,配体结构及空间位阻对镍配合物催化乙烯低聚有较大影响,配体较大的立体效应降低了增长链的 $\beta\text{-H}$ 消除^[28]。在非均相镍系催化剂催化乙烯选择性二聚中,以金属有机骨架为载体时生成 1-丁烯的选择性高达 95%;以二氧化硅为载体时, C_4 馏分中的 2-丁烯选择性高达 95%~96%。

综上所述,均相镍系催化剂的活性明显高于非均相镍系催化剂,而非均相镍系催化剂生成的 1-丁烯、2-丁烯的选择性更高。虽然镍系催化剂经历了快速的发展,是最具活性和 C_4 选择性的二聚催化剂,但该领域还远远不够成熟,首先,迄今为止报道的大量镍系催化剂不能很好地耐受高于 20~40℃ 的温度,其中一些最好在低至 0℃ 的温度下反应,这大大降低了镍系催化剂工业应用的实用性,此外选择性乙烯二聚生成顺式和反式 2-丁烯的研究还有很大的空间。目前,技术成熟且能够工业应用的是钛系催化剂,我们自主开发的钛系催化剂催化乙烯选择性二聚已经工业应用,于 2021 年 9 月份投产。

参考文献:

- [1] Aljarallah A M, Anabtawi J A, Siddiqui M A B, Aitani A M, Al-Sa'doun A W. Catal Today, 1992, 14(1): 1~121.
- [2] 付玉川,陈翠翠,杨俊伟. 山西化工, 2013,33(6):21~24.
- [3] Alsherehy F A. Stud Surf Sci Catal, 1996: 515~523.
- [4] Popoff N, Mazoyer E, Pelletier J, Gauvin R M, Taoufik M. Chem Soc Rev, 2013, 42(23): 9035~9054.
- [5] Keim W, Behr A, Roper M. Comprehensive Organometallic Chemistry, G. Wilkinson et al. (eds.), Vol. 8, Pergamon Press, Oxford, pp. 1982: 371~384.
- [6] Pillai S, Ravindranathan M, Sivaram S. Chem Rev, 1986, 86: 353.
- [7] 张君涛,张国利,冯霄. 化学进展, 2008, Z2:1032~1036.
- [8] Zhang Y J, Li X P, Wang W B, Wang S W, Xu J, Xu L Q, Li H Y. React Funct Polym, 2018, 122:68~74.
- [9] 袁春海,李化毅,李卫华,李国. 合成树脂及塑料, 2012, 5:5~9.
- [10] Deng L, Woo T K, Cavallo L, Margl P M, Ziegler T. J Am Chem Soc, 1997, 119: 6177~6186.

- [11] Musaev D G, Froese R D J, Svensson M, Morokuma K. J Am Chem Soc, 1997, 119:367~374.
- [12] Zhong L, Du C, Liao G F, Liao H, Zheng H D, Wu Q, Gao H Y. J Catal, 2019, 375:113~123.
- [13] Zhong L, Li G, Liang G D, Gao H Y, Wu Q. Macromolecules, 2017, 50(7):2675~2682.
- [14] Kunrath F A, De Souza R F, Casagrande O L, Brooks N R, Young V G. Organometallics, 2003, 22(23): 4739~4743.
- [15] Chandran D, Lee K M, Chang H C, Song G Y, Lee J E, Kim I. J Organomet Chem, 2012, 718:8~13.
- [16] Antonov A A, Semikolenova N V, Talsi E P, Matsko M A, Zakharov V A, Bryliakov K P. J Organomet Chem, 2016, 822: 241~249.
- [17] Xu C, Shen Q, Sun X, Tang Y. Chinese J Chem, 2012, 30:1105~1113.
- [18] Cheisson T, Cao T, Goff X L, Auffrant A. Organometallics, 2014, 33(21): 6193~6199.
- [19] Speiser F, Braunstein P, Saussine L. Organometallics, 2004, 23(11): 2625~2632.
- [20] Speiser F, Braunstein P, Saussine L, Welter R. Organometallics, 2004, 23: 2613~2624.
- [21] Speiser F, Braunstein P, Saussine L. Dalton T, 2004:1539~1545.
- [22] De Souza R F, Bernardogusmao K, Cunha G A, Loup C, Leca F, Réauet R. J Catal, 2004, 226(1): 235~239.
- [23] Canivet J, Aguado S, Schuurman Y, Farrusseng, D. J Am Chem Soc, 2013, 135(11): 4195~4198.
- [24] Metzger E D, Brozek C K, Comito R J, Dincă M. ACS Central Sci, 2016, 2(3): 148~153.
- [25] Scholz J, Hager V, Wang X J, Kohler F T U, Sternberg M, Haumann M, Szesni N, Meyer K, Wasserscheid P. ChemCatChem, 2014, 6(1): 162~169.
- [26] Kohler F T U, Gärtner K, Hager V, Haumann M, Sternberg M, Wang X, Szesni N, Meyer K, Wasserscheid P. Catal Sci Technol, 2014, 4: 936~947.
- [27] Kim M J, Ahn S, Yi J, Hupp J T, Notestein J M, Farha O K, Lee S J. Catal Sci Technol, 2017, 7(19): 4351~4354.
- [28] 张民,肖田鹏飞,孙文华. 高分子学报, 2009, 7:600~612.

Research Progress in Selective Catalytic Dimerization of Ethylene with Nickel Catalysts

MU Yu-qiang^{*}, HUO Hong-liang, JIANG Yan, YU Bu-wei, MA Hong-yu
(CNPC Daqing Chemical Research Center of China Petroleum, Daqing 163714, China)

Abstract: 1-Butene and 2-butene are important raw materials for organic synthesis, which can be selectively catalyzed by metal catalysts to catalyze the dimerization of ethylene into butene. Catalysts for selective dimerization of ethylene to butene usually include nickel catalyst system, vanadium catalyst system, tungsten catalyst system, iron or cobalt catalyst system, tantalum catalyst system and titanium catalyst system. In recent years, nickel-based catalysts have made great progress in the selective dimerization of ethylene. This paper reviews the selective dimerization of ethylene catalyzed by nickel-based catalysts in recent years. It mainly summarizes [NN], [NO], [NP] and other homogeneous nickel catalysts, and also summarizes the research progress of heterogeneous or supported nickel catalysts catalyzing the selective dimerization of ethylene.

Key words: 1-Butene; 2-Butene; Ethylene; Selective dimerization; Nickel catalyst