

乙烯齐聚制 α -烯烃反应体系的热力学研究

吴建民, 孙启文*, 张宗森, 庞利峰

(上海究矿能源科技研发有限公司 煤液化及煤化工国家重点实验室, 上海 201203)

摘要: 利用 Benson 基团贡献法计算了乙烯齐聚制 α -烯烃反应各物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵和摩尔定压热容, 在 298 ~ 700 K 温度范围内对乙烯齐聚制 α -烯烃反应体系的反应热、吉布斯自由能以及反应平衡常数进行了详尽的计算, 分析了不同反应步骤的热力学平衡与限度, 对不同反应发生的热力学可能性与顺序进行了判断, 考察了反应温度和压力对乙烯齐聚制 α -烯烃反应化学平衡的影响, 确定了乙烯齐聚制 α -烯烃反应体系适宜的工艺条件. 结果表明: 乙烯齐聚制 α -烯烃反应为放热反应; 从热力学上看, 温度低于 546 K 时, 乙烯齐聚生成直链 α -烯烃反应为自发过程, 且比 α -烯烃异构化和烯烃歧化反应更容易进行; 低温、高压有利于乙烯齐聚制 α -烯烃反应的进行; 乙烯齐聚制 α -烯烃反应体系适宜的工艺条件为温度 323 ~ 473 K, 压力 5 ~ 20 MPa, 且在 SHOP 法的工艺条件下 (温度 363 K, 压力 10.3 MPa), 乙烯齐聚生成直链 α -烯烃反应的热力学平衡转化率接近于 100%.

关键词: 乙烯齐聚; α -烯烃; 热力学; 平衡常数

中图分类号: TQ 221.21; O643.3

文献标志码: A

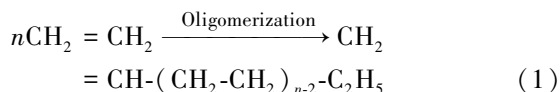
α -烯烃是重要的化工原料, 是所有乙烯原料深加工产品中效益最好的产品, 被广泛地应用于表面活性剂、增塑剂、聚 α -烯烃、润滑油、助剂和精细化学品^[1], 其中用途最广的是 $C_4 \sim C_{24}$ α -烯烃. 工业上现有 α -烯烃的生产方法主要有石蜡裂解法及乙烯齐聚法^[2-3], 目前石蜡裂解法已逐渐被乙烯齐聚法所取代, 20 世纪 80 年代中期国外已几乎全部停产, 但中国现仍在生产. 乙烯齐聚工艺是当今世界上应用最广和工艺最先进的 α -烯烃生产方法, 国外乙烯齐聚制 α -烯烃工艺主要有 Gulf 石油公司、Shell 公司、日本出光石油化学公司以及法国石油研究院 IFP 等的典型工艺, 而国内具有自主知识产权的只有中国石油化工研究院研发的乙烯齐聚法制备 1-己烯工艺^[4]. 目前, 关于乙烯齐聚制 α -烯烃的新型催化剂研发、工艺制备以及产品的应用国内外报道的较多^[5-8], 但关于乙烯齐聚反应体系热力学分析的研究鲜有系统的报道, 导致乙烯齐聚制 α -烯烃体系热力学基础数据的匮乏. 热力学分析是化学反应进行的可能性和反应限度的重要判据, 其对操作条件的确定、动力学研究及反应装置的设计等具有重要的指导意义. 鉴于此, 我们采用 Benson 基团贡献法^[9-10]估算较为完整的乙烯齐聚制 α -烯烃反

应体系各物质的热力学基础数据, 由此对乙烯齐聚制 α -烯烃反应体系进行较为全面的热力学计算与分析, 以期得到不同温度下的乙烯齐聚制 α -烯烃各反应的反应热、吉布斯自由能以及反应平衡常数, 并对反应温度、压力对反应体系化学平衡的影响进行考察, 确定较适宜的反应工艺条件, 从而为乙烯齐聚制 α -烯烃反应催化剂的改进、反应条件的优化以及工艺开发提供较为完整的热力学基础数据.

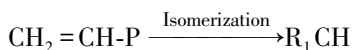
1 乙烯齐聚制 α -烯烃反应体系

目前, 国际上先后工业化的乙烯齐聚方法主要有: 三乙基铝为催化剂的 Alfene 法^[11], 以膦氧双齿镍配合物为催化剂的 SHOP 法^[12] 与以钴配合物与烷基铝为催化剂的出光法^[13] 等. 其中, SHOP 法是目前公认的最先进、成熟、 α -烯烃产量最大的工艺, 由齐聚、异构化和烯烃歧化组成, 3 步反应式:

齐聚: 生成直链 α -烯烃



异构化: 将 α -烯烃转化成内烯烃

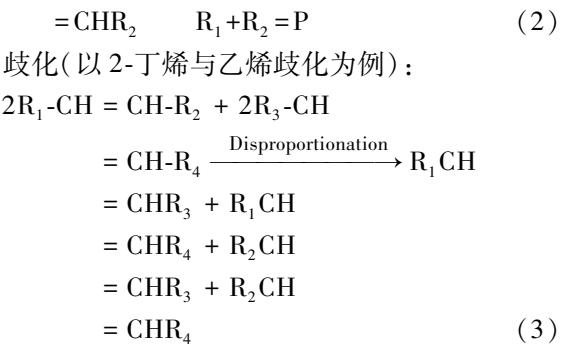


收稿日期: 2013-07-15; 修回日期: 2013-08-10.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2012CB723603).

作者简介: 吴建民(1981-), 男, 博士, 主管工程师.

* 通讯联系人, E-mail: yetech@ye-tech.com.



我们基于 SHOP 法乙烯齐聚反应体系从热力学角度研究各反应的方向与限度,通过 Benson 基团贡献法估算各物质的热力学数据,在此基础上进行详细的热力学计算与分析。

2 计算方法

在工程计算中,由于烃类物质的复杂性及完整的热力学数据很难找到,一般采用半经验方法来计算物质的热力学数据,其中 Benson 基团贡献法准确度高,被大多数研究者所采用^[9-10]。Benson 基团贡献法以原子或原子团为中心,并考虑与此原子或

原子团相连接的原子或原子团的不同来划分基团。对那些不能在基团参数中反映出来的因素,比如顺反异构、位置异构和交叉异构等另设修正项。因此我们采用 Benson 基团贡献法计算乙烯齐聚反应体系中各物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵以及摩尔定压热容,计算式为:

$$\Delta_f H_m(298.15\text{K}) = \sum_k N_k \Delta H_{m,k}$$

(4)

$$S_m(298.15\text{K}) = \sum_k N_k S_{m,k} - R \ln(N_{is}) + R \ln(N_{oi})$$

(5)

$$C_p = \sum_k N_k C_{p,k}$$

(6)

表 1 为根据 Benson 基团贡献法获得的 C₂H₄、C₃H₆、C₅H₁₀ 及 C₆H₁₂ 等烯烃的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵以及摩尔定压热容与文献值^[9-10]的比较,从表中可以看出,计算值与文献值的最小相对偏差绝对值为 0,最大相对偏差绝对值为 4.71%,说明 Benson 基团贡献法准确性良好,计算得到的各烃类物质的基础热力学数据是可靠的,可用于我们的反应热力学计算与分析。

表 1 利用 Benson 法获得的物质热力学数据与文献值的比较 (298.15 K)

Table 1 Comparison of literature values and calculation values of thermodynamic data of substances by Benson method (298.15 K)

Substances	$\Delta_f H_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$S_m^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$C_{p,m}^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	Literature	Calculation	RSD/%	Literature	Calculation	RSD/%	Literature	Calculation	RSD/%
C ₂ H ₄	52.5	52.34	-0.30	219.56	219.59	0.01	43.56	41.51	-4.71
C ₃ H ₆	20	19.97	-0.15	267.05	267.36	0.12	63.89	64.47	0.92
C ₅ H ₁₀	-21.3	-21.31	0.05	344.28	345.16	0.26	108.20	110.40	2.03
C ₆ H ₁₂	-41.95	-41.95	0.00	382.87	384.06	0.31	130.83	133.37	1.94

根据获得的各反应在标准状态下的热力学数据,由公式:

$$\Delta_r H_m(T) = \Delta H_0 + \Delta aT + (\Delta b/2)T^2 + (\Delta c/3)T^3 + (\Delta d/4)T^4$$

(7)

$$\Delta_r S_m(T) = \Delta S_0 + \Delta a \ln T + \Delta bT + (\Delta c/2)T^2 + (\Delta d/3)T^3$$

(8)

$$\Delta_r C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3$$

(9)

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta H_0 + (\Delta a - \Delta S_0) - \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2}T^2 - \frac{\Delta c}{6}T^3 - \frac{\Delta d}{12}T^4$$

(10)

$$\Delta_r G_m(T) = -RT \ln K(T)$$

(11)

计算出不同反应温度下各反应的反应热、吉布

斯自由能和平衡常数。

3 结果与讨论

3.1 任一温度下的反应热

将各反应在标准状态 298.15 K 下的反应热代入式(7),可得到 298~700 K 温度范围内乙烯齐聚制 α -烯烃各反应的反应热,如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,乙烯齐聚制 α -烯烃各反应在 298~700 K 温度范围内反应热均小于 0,反应为放热反应。其中乙烯齐聚生成直链 α -烯烃的反应热为强放热反应,反应热约 80 kJ/mol;而 α -烯烃异构成内烯烃以及内烯烃的歧化反应均为弱放热反应,在 298~700 K 范围内,反应热为 0~20 kJ/mol 之

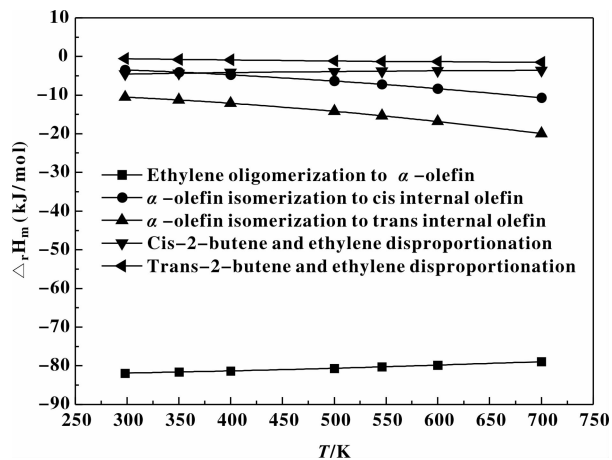


图 1 乙烯齐聚制 α -烯烃的反应热与温度的关系
Fig. 1 Heat of ethylene oligomerization to α -olefin reaction as the function of temperature

间. 随着温度的升高, 乙烯齐聚生成直链 α -烯烃和顺式-2-丁烯与乙烯歧化的反应热逐渐减少, 但总体变化不大; 而 α -烯烃异构化和反式-2-丁烯与乙烯歧化的反应热逐渐增大.

总之, 从热力学角度看, 温度较低时有利于乙烯齐聚制 α -烯烃反应的进行.

3.2 反应的吉布斯自由能

将获得的积分常数 ΔH_0 和 ΔS_0 值代入式(10)中, 得到乙烯齐聚制 α -烯烃各反应在不同温度下的吉布斯自由能, 从热力学上分析各反应进行的可能性与难易程度, 图 2 为乙烯齐聚制 α -烯烃反应的吉布斯自由能随温度的变化关系.

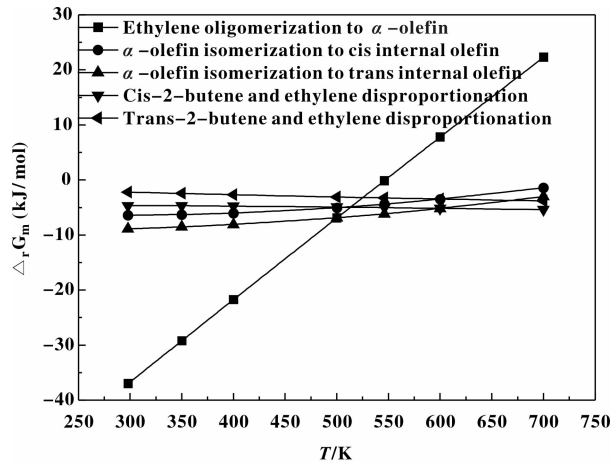


图 2 乙烯齐聚 α -烯烃反应的吉布斯自由能与温度的关系
Fig. 2 Gibbs free energy of ethylene oligomerization to α -olefin as the function of temperature

从图 2 中可以看出, 乙烯齐聚生成直链 α -烯烃的吉布斯自由能在温度小于 546 K 时小于 0, 在热力学上反应可以自发地进行, 并进行到较高的程度, 说明反应在热力学是可行的, 而当温度高于 546 K 时, 吉布斯自由能大于 0, 反应不能自发地进行; 而直链 α -烯烃异构与内烯烃歧化反应的吉布斯自由能均小于 0, 反应在热力学上能够自发地进行, 不过没有乙烯齐聚生成直链 α -烯烃容易进行; 温度对吉布斯自由能有影响, 随着温度的进一步升高, 乙烯齐聚生成直链 α -烯烃以及 α -烯烃异构化反应的吉布斯自由能绝对值逐渐减小, 从热力学上看, 说明升高温度不利于上述两类反应的进行, 而内烯烃歧化反应的吉布斯自由能绝对值却随温度的升高而略有升高, 变化不大, 说明在 298 ~ 700 K 的温度范围内, 温度对内烯烃歧化反应的影响不是很明显.

3.3 反应的平衡常数

反应平衡常数是化学反应限度的一个量度, 其为温度的函数. 平衡常数越大, 其反应的净推动力越大, 反应进行的越完全. 根据式(11)可以获得各反应的定压平衡常数, 图 3 为乙烯齐聚制 α -烯烃各反应的平衡常数随温度的变化关系.

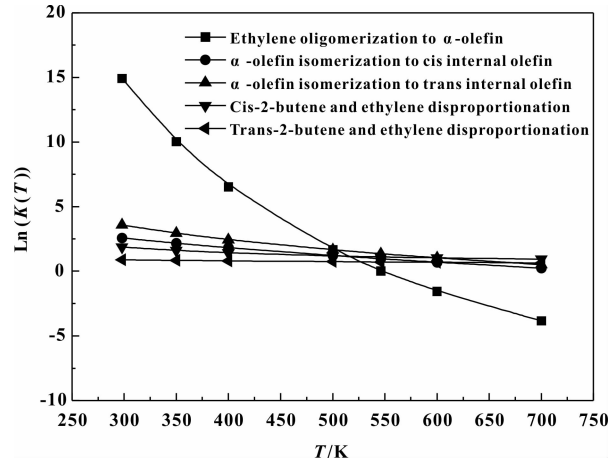


图 3 乙烯齐聚 α -烯烃反应的平衡常数与温度的关系
Fig. 3 Equilibrium constants of ethylene oligomerization to α -olefin as the function of temperature

从图 3 中可以看出, 低温时乙烯齐聚生成直链 α -烯烃的平衡常数非常大, 说明低温时反应进行的非常完全; 当温度高于 546 K 时, 反应的平衡常数小于 1, 说明反应在热力学上不能自发的进行; 乙烯齐聚生成直链 α -烯烃与 α -烯烃异构反应的反应平衡常数均随温度的升高而降低的比较明显, 说明

高温不利于上述反应的进行；而内烯烃歧化反应的平衡常数随着温度的升高变化不大，数值也比较小，说明烯烃歧化反应的逆反应会存在体系中。

由于温度较低时，动力学不利；温度较高时，热力学不利。因此乙烯齐聚反应显然应该考虑热力学和动力学两个相互因素，选择适当的反应温度。

3.4 温度、压力对反应热力学平衡转化率的影响

选择适宜的工艺条件，计算在该工艺条件下乙烯齐聚生成直链 α -烯烃反应（二～四聚）的理论热力学平衡转化率。首先确定原料的相态，由于乙烯的临界温度为 282.34 K，当系统温度高于临界温度时，系统不会发生液化，故采用气相反应平衡式进行计算。

以乙烯三聚生成 1-己烯为例，假设乙烯的量为 1 mol，反应的平衡转化率为 X ，达到平衡后，气相中各物质的量分别为：

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1 - X \quad (12)$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = X/3 \quad (13)$$

$$n_{\text{总}} = 1 - 2X/3 \quad (14)$$

$$K_y = \prod_i y^{\nu_i} = \frac{\frac{X}{3}(1 - \frac{2}{3}X)^2}{(1 - X)^3} \quad (15)$$

对于真实反应气体，

$$K(T) = \left(\frac{p}{101325}\right)^{\sum_i \nu_i} K_\varphi K_y \quad (16)$$

$$K_\varphi = \prod_i \varphi_i^{\nu_i} \quad (17)$$

由式(15)～(17)可以看出， $K(T)$ 、 p 和 $\sum \nu_i$ 是已知的，只要计算出 φ_i ，就可计算出 K_φ ，由此可以计算出平衡转化率 X 。

对于反应体系是真实气体的理想混合物，混合物中组分的逸度系数等于相同温度、相同总压下纯物质的逸度系数，而与混合物的组成无关，即服从 Lewis-Randall 规则^[14]：

$$\varphi_i^* = \varphi_i \quad (18)$$

φ_i 用只含第二 virial 系数的维里方程来计算^[15]：

$$\ln(\varphi_i) = \frac{p_{r,i}}{T_{r,i}} (B^0 + \omega_i B^1) \quad (19)$$

其中，

$$B^0 = 0.083 - 0.422/T_r^{1.6} \quad (20)$$

$$B^1 = 0.139 - 0.172/T_r^{4.2} \quad (21)$$

由于产物的复杂性，临界参数无法直接从现有

资料或教材中获得，所以采用马沛生等^[16]改进的基团贡献法进行估算，如下所示。

$$T_c = T_b / [0.57737 + 1.06756 \sum n_i \Delta T_i - 1.45751 (\sum n_i \Delta T_i)^2 + 0.48676 (\sum n_i \Delta T_i)^3] \quad (22)$$

$$p_c = \ln T_b / [1.02389 + 0.04256 \sum n_i \Delta p_i + 0.26280 (\sum n_i \Delta p_i)^2 - 0.02474 (\sum n_i \Delta p_i)^3] \quad (23)$$

对于物质的沸点 T_b ，可采用 Joback 方法^[17]进行计算：

$$T_b = 198 + \sum_k N_k (tbk) \quad (24)$$

对于物质的偏心因子，可根据 Edmister^[9]提出的方程计算：

$$\omega = \frac{3}{7} \left\{ \frac{\log p_c}{T_c/T_b - 1} \right\} - 1 \quad (25)$$

基于 298～700 K 温度范围内乙烯齐聚制 α -烯烃各反应的热力学数据，选取一个较宽的温度范围，由于乙烯的临界温度为 282.34 K，因此反应温度范围可初选为 300～540 K。

当温度为 300～540 K 时，分别计算不同压力下乙烯齐聚生成直链 α -烯烃反应（乙烯二～四聚）的热力学平衡转化率，图 4 为乙烯三聚生成直链 α -烯烃反应的热力学平衡转化率。

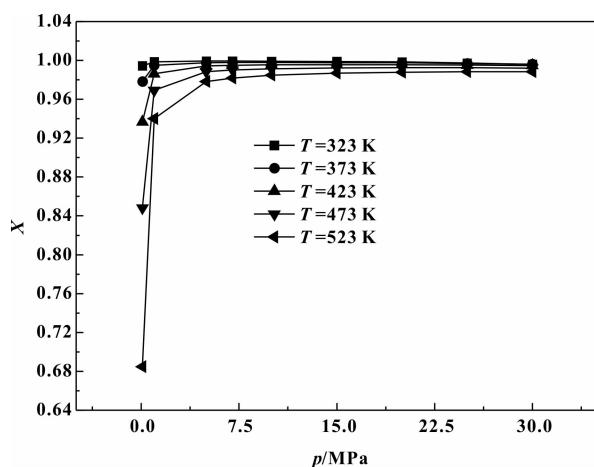


图 4 不同反应温度、压力对乙烯齐聚制 α -烯烃反应平衡转化率的影响

Fig. 4 The effects of temperature and pressure on the equilibrium conversions of ethylene oligomerization to α -olefin

由图 4 可以看出，当温度恒定时，随着压力的升高，乙烯齐聚生成直链 α -烯烃反应的平衡转化率升高，这是因为乙烯齐聚主反应是体积减小的反

应,增大压力有利于平衡向正反应方向进行;当压力一般升高到 5 MPa 以上时,平衡转化率区域平稳,增加的幅度很小;当压力逐渐升高超过 20 MPa 时,平衡转化率略有下降,考虑到压力越高,对反应设备的加工要求越高,将影响到投资费用,因此基于经济因素与安全因素的考虑,适宜的反应压力范围可选为 5 ~ 20 MPa.

随着温度的升高,乙烯齐聚生成直链 α -烯烃反应达到热力学平衡时的转化率单调降低,这与反应

的放热特性是一致的;当温度介于 323 ~ 473 K 时,平衡转化率均很高,接近于 100 %,反应温度越低,热力学平衡转化率就越高,因此乙烯齐聚反应适宜的反应温度为 323 ~ 473 K.

综上所述,通过考察温度、压力对反应化学平衡的影响,选择反应温度为 323 ~ 473 K、反应压力 5 ~ 20 MPa 为适宜的乙烯齐聚制 α -烯烃反应的工艺条件. 表 2 为国外乙烯齐聚制 α -烯烃生产工艺的比较. 从表 2 中可看出,本文的计算结果是可信的.

表 2 国外乙烯齐聚制 α -烯烃生产工艺的比较^[18]
Table 2 The comparison of α -olefin production technology

	Production Unit			
	Chevron	Amoco	Shell	Idemitsu
Reactor	Tube	Tube	Stirred tank	Stirred tank
Temperature/K	477	400	363	363
Pressure/MPa	20. 68	20. 7	10. 3	10. 0

3.5 适宜工艺条件下的热力学平衡转化率

选取 Shell 公司 SHOP 法的工艺条件:反应温度为 363 K,反应压力为 10.3 MPa,计算了在该工艺条件下乙烯齐聚制 α -烯烃各反应的热力学平衡转化率,如表 3 所示.

从表 3 中可以看出,在温度为 363 K,压力为 10.3 MPa 下乙烯齐聚制 α -烯烃各反应在热力学上均可以自发的进行,乙烯齐聚生成直链 α -烯烃比 α -

烯烃异构化和内烯烃歧化反应更容易进行,且进行得更完全;由于乙烯齐聚生成直链 α -烯烃的 K_y 值较大,因此各反应的热力学平衡转化率均接近于 100 %;而 α -烯烃异构化和内烯烃歧化反应的热力学平衡转化率则相对要小些. 因此,对乙烯齐聚制 α -烯烃反应来说,应兼顾反应动力学因素,选择适宜的反应温度、反应压力和催化剂是关键.

表 3 乙烯齐聚各反应平衡常数以及平衡转化率
Table 3 The equilibrium constants and equilibrium conversions of ethylene oligomerization reactions

Reactions	$\Delta_r G_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$K(T)$	K_y	X
Ethylene dimerization	-27. 23	8293. 44	257534. 74	0. 9990
Ethylene trimerization			8054120. 15	0. 9983
Ethylene tetramerization			81284780. 82	0. 9974
α -olefin isomerization	-6. 24	7. 91	10. 89	0. 9159
	-8. 43	16. 34	22. 51	0. 9575
Internal olefin disproportionation	-4. 70	4. 74	954. 69	0. 9392
	-2. 51	2. 29	462. 03	0. 9149

4 结 论

在 298 ~ 700 K 的温度范围内,乙烯齐聚制 α -

烯烃反应体系是放热反应,从热力学角度上看,低温有利于乙烯齐聚制 α -烯烃反应的进行,当温度高于 546 K 时,乙烯齐聚生成直链 α -烯烃反应在热力

学上不能自发进行，而 α -烯烃异构化及内烯烃歧化反应在 298 ~ 700 K 温度范围内均能够自发进行，不过自发程度没有乙烯齐聚制直链 α -烯烃反应深。从热力学角度，升高温度，乙烯齐聚制 α -烯烃平衡转化率降低；升高压力，平衡转化率增大，当压力高于 20 MPa 时，平衡转化率略有下降，但不明显；适宜的反应工艺条件为温度 323 ~ 473 K，压力 5 ~ 20 MPa。通过对乙烯齐聚制 α -烯烃反应体系的热力学研究，为其动力学研究、催化剂开发以及工艺研究提供了较为完备的热力学理论基础。

符号说明：

Δa 、 Δb 、 Δc 及 Δd	反应的等压摩尔热容参数
$C_{p,m}^0$	物质的等压摩尔热容，J/(mol · K)
$\Delta_r C_p(T)$	反应的等压摩尔热容，J/(mol · K)
$\Delta_r G_m(T)$	反应的吉布斯自由能，kJ/mol
ΔH_0	积分常数，kJ/mol
$\Delta_r H_m(T)$	反应热，kJ/mol
n	碳数
N_k	基团数
N_{ts}	总的对称数
N_{oi}	分子的光学异构体数
$K(T)$	反应的平衡常数
K_φ	用逸度系数表示的平衡常数
K_y	用摩尔分数表示的平衡常数
p	反应系统的压力，MPa
p_c	临界压力，MPa
p_r	对比压力， $p_r = p/p_c$
Δp_i	临界压力的基团贡献值，MPa
R	气体常数，等于 8.314 J/(mol · K)
RSD	相对偏差
$\Delta_r S_m(T)$	熵变，J/(mol · K)
ΔS_0	积分常数，J/(mol · K)
tbk	基团的贡献值，K
T	温度，K
T_b	沸点，K
T_c	临界温度，K
ΔT_i	临界温度的基团贡献值，K
T_r	对比温度， $T_r = T/T_c$

X	平衡转化率
y	气相组成
希腊字母：	
ν	组分的化学计量数
φ_i	组分 i 的逸度系数
φ_i^*	混合物中组分 i 的逸度系数
下标：	
i	组分

参考文献：

[1] Jiang Tao(姜涛), Yan Wei-dong(闫卫东), Liu Li-xin(刘立新), *et al.* Application for α -olefins and its production progresses (α -烯烃的生产和应用进展) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2001, **250**(3): 17-20.

[2] Zhang Li-chao(张立超). Master dissertation of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学硕士论文) [D]. 2010.

[3] He R. CN[P], 1403425, 2003(中国专利).

[4] Wang M, Zhu H J, Jin K, *et al.* Ethylene oligomerization by salentype zirconium complexes to low-carbon linear α -olefins [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, **220**(2): 392-398.

[5] Agapie T. Selective ethylene oligomerization; Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, **255**(7/8): 861-880.

[6] Carlini C, Isola M, Liuzzo V, *et al.* Ethylene oligomerization by novel catalysts based on bis (salicylaldiminate) nickel (II) complexes and organoaluminum co-catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, **231**(1/2): 307-320.

[7] Zhang Q L, Lana I G D. An analysis of mass transfer and kinetics during ethylene oligomerization over nickel/sulfated alumina catalyst in a slurry reactor [J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, **52**(21/22): 4187-4195.

[8] Yang Wei-lan(杨卫兰), Ji Jiang-ning(季江宁). China's alpha olefins production and the market(中国 α -烯烃生产及市场情况) [J]. *Detergent & Cosmetics* (日用化学品科学), 2006, **29**(10): 1-5.

[9] Poling B E, Prausnitz J M, O'Connell J P(波林 B E, 普劳斯尼茨 J M, 奥康奈尔 J P 主编), Zhao Hong-ling, Wang Feng-kun, Chen Sheng-kun, *et al.* (赵红玲, 王凤坤, 陈胜坤等译). The properties of gases and liquids (气液物性估算书册) [M]. Beijing: (Chemical In-

- dustry Press)北京化学工业出版社, 2006. 48-69.
- [10] Dong Xin-fa(董新法), Fang Li-guo(方利国), Chen Li(陈砺). Characterisitics estimation principle and computer calculation(物性估算原理及计算机计算)[M]. Beijing: (Chemical Industry Press)北京化学工业出版社, 2006. 172-180.
- [11] Sechrist P A, John B H. US[P]5962761, 1999.
- [12] Li Da-gang(李达刚), Liu Dong-bing(刘东兵). Novel SHOP's catalyst for oligomerization of ethylene to α -olefins(对SHOP法乙烯齐聚制 α -烯烃催化剂的改进与创新)[J]. *Petrochemical Technology* (石油化工), 1999, **28**(5): 297-300.
- [13] Shiraki Y, Nakamoto Y, Souma Y. ZrCl_4 -TEA-EASC three-component catalyst for the oligomerization of enthylene: the role of organoaluminum cocatalysts and additives [J]. *Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, **187**: (2): 282-294.
- [14] Chen Xin-zhi(陈新志), Cai Zhen-yun(蔡振云), Hu Wang-ming(胡望明). *Chemical thermodynamics* (化工热力学)[M]. Beijing: (Chemical Industry Press)北京化学工业出版社, 2001. 20-21.
- [15] Tsonopoulos C, Dymond J H. Second virial coefficients of normal alkanes, linear 1-alkanols (and water), alkyl ethers, and their mixtures [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, **133**(1/2): 11-34.
- [16] Ma Pei-sheng(马沛生), Wang Jia-ning(王加宁), Li Ping(李平). Improvement of group contribution method for estimation of critical parameters(基团法估算临界参数的改进)[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 1996, **10**(4): 351-354.
- [17] Joback K G, Reid R C. Estimation of pure-component properties from group-contributions [J]. *Chemical Engineering Communications*, 1987, **57**(1/6): 233-243.
- [18] Tan Tie-ming(谭铁鸣). Master dissertation of East China University of Science and Technology (华东理工大学硕士论文)[D]. 2011.

Thermodynamic Study for Ethylene Oligomerization to α -Olefin

WU Jian-min, SUN Qi-wen*, ZHANG Zong-sen, PANG Li-feng

(State Key Laboratory of Coal Liquefaction and Coal Chemistry, Yankuang Energy R&D Co., Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract: The standard molar enthalpy of formation, the standard molar entropy and isobaric molar heat capacity of ethylene oligomerization products were estimated with Benson group contribution method. The reaction heat, Gibbs free energy change and equilibrium constant of ethylene oligomerization to α -olefin reaction system were calculated in detail as a function of the temperature from 298 K to 700 K. The thermodynamic equilibrium and the limit of different reaction steps were analyzed. The thermodynamic possibility and formation sequences of ethylene oligomerization reaction system were also judged. The effects of temperature and pressure on the equilibrium conversion were investigated. The appropriate process conditions of ethylene oligomerization to α -olefin reactions were determined according to thermodynamic calculations. The results show that ethylene oligomerization to α -olefin reactions are exothermic reactions, which are spontaneous when the temperature is lower than 546 K. The ethylene oligomerization to linear α -olefin reactions are easier than α -olefin isomerization and internal olefin disproportionations. Low temperature and high pressure are favored to ethylene oligomerizations to α -olefin reactions from the thermodynamic view point. The appropriate process conditions of ethylene oligomerization to α -olefins are 323 ~ 473 K, 5 ~ 20 MPa. The equilibrium conversions of ethylene oligomerization to linear α -olefin reactions approach 100% in the process conditions of 363 K, 10.3 MPa from SHOP method.

Key words: ethylene oligomerization; α -olefin; thermodynamics; equilibrium constant