

线性 α -烯烃供需状况及生产工艺研究进展

李晓蓉

中石化宁波工程有限公司, 浙江 宁波 315103

[摘要] 线性 α -烯烃(LTO)是指以烷烃和烯烃为原料,在催化剂作用下进一步反应得到的一类含碳数较少的烯烃。由于线性 α -烯烃分子中含有一个碳原子,又称双碳烯烃,在工业上,主要作为乙烯下游产品的单体使用,其下游产品主要有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等。目前,我国线性 α -烯烃的需求量与生产量之间的比值约为1:8-1:10。随着我国经济发展对线性 α -烯烃的需求量不断增加,国内线性 α -烯烃的产量也在不断提高。文中介绍了我国线性 α -烯烃的供需状况、市场消费结构、生产技术研究进展以及发展前景,并对我国线性 α -烯烃行业发展提出了一些建议,以期为我国线性 α -烯烃行业的健康发展提供借鉴。

[关键词] 线性 α -烯烃;供需状况;乙烯齐聚;费托合成;高碳醇脱水

DOI: 10.33142/ect.v1i4.9298

中图分类号: TQ649.42

文献标识码: A

Research Progress on Linear α -olefins of the Supply and Demand Status and Production Processes

LI Xiaorong

Sinopec Ningbo Engineering Co., Ltd., Ningbo, Zhejiang, 315103, China

Abstract: Linear α -Olefins (LTO) refer to a type of olefins with lower carbon content obtained through further reactions of alkanes and olefins under the action of catalysts. Due to linearity α -Olefin molecules contain a carbon atom, also known as bicarbon olefins. In industry, they are mainly used as monomers for downstream products of ethylene, such as polyethylene, polypropylene, and polystyrene. Currently, the ratio of Chinese linear α -olefins demand for production is approximately 1:8-1:10. With the development of Chinese economy, the demand of linearity α -olefins is constantly increasing, and the production of linear α -olefins is also constantly increasing. This paper introduces the supply and demand situation, market consumption structure, production technology research progress and development prospect of linear α -olefin in China, and puts forward some suggestions for the development of linear α -olefin industry in China, with a view to providing reference for the healthy development of linear α -olefin industry in China.

Keywords: linear α -olefins; supply and demand situation; ethylene oligomerization; fischer-tropsch process; high carbon alcohol dehydration

线性 α -烯烃(linear alpha olefin, LAO)是指双键位于分子链端部的直链单烯烃,在工业生产中通常指代C4+的高碳直链端烯烃。从全球 α -烯烃的供应情况看,2021年,1-丁烯在全球 α -烯烃的供应中约占42%,是第一大供应种类,其次是1-己烯和1-辛烯,分别占比约19%、13%。2021年全球短链 α -烯烃需求量超过400万吨,预计到2025年将达到约550万吨。C4-C8的LAO中的1-丁烯、1-乙烯和1-辛烯常作为高密度聚乙烯(HDPE)线性低密度聚乙烯(LLDPE)和聚烯烃弹性体(POE)的共聚单体。C6-C30的LAO用于制备直链高碳醇,用作增塑剂、合成洗涤剂、表面活性剂等化工产品的重要原料。C8-C12的LAO,如1-辛烯、1-癸烯和1-十二烯,可以用于合成高级合成润滑油聚 α -烯烃(PAO)以及烷基苯等。C12-C16的LAO多用于洗涤剂、香料的生产或三次采油。由此可见,LAO作为有机化工原料和中间体,应用范围十分广泛。近年来LAO发展极为迅速,在国内外的需求量逐年增长。本文就近年来LAO在国内市场的供需状况进行了分析,并对LAO的主要生产工艺进行了综述阐述了各工艺的特点,展

望了在当前市场状况下适合我国资源特点的LAO生产工艺发展方向。

1 供需现状及市场消费结构

线性 α -烯烃作为乙烯下游产品的单体使用,主要用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等品种中。近年来,随着我国经济发展,对线性 α -烯烃的需求量不断增加,线性 α -烯烃的生产能力也在不断提高。国内传统 α -烯烃生产企业包括燕山石化、大庆石化、独山子石化,2021年前C6以上 α -烯烃产能合计7.5万吨。目前,国内线性 α -烯烃年产能约在50-60万吨。2022年后, α -烯烃装置设计环节已实现突破,预计2025年后国内 α -烯烃新增产能118万吨。

随着我国经济发展速度加快,国内对线性 α -烯烃的需求量不断增加。从国内线性 α -烯烃的消费结构来看,线性 α -烯烃主要用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等品种的生产,且用途较为广泛。2018年-2022年期间,我国聚乙烯需求量从554.4万吨增长到626.2万吨,年平均增长率为13.5%;聚丙烯需求量从146.5万吨增长到149.6万

吨,年平均增长率为18.1%;聚苯乙烯需求量从20.4万吨增长到31.2万吨,年平均增长率为18.8%^[1]。从下游消费结构看,预计2025年对应的C6需求45万吨,C8需求39万吨。

1.1 聚乙烯

从我国聚乙烯的消费结构来看,聚乙烯主要用于生产薄膜、管材、PE管材等。目前,我国聚乙烯市场需求量最大的是薄膜和管材,占到了全国需求总量的50%以上。膜材料是由薄膜、无纺布和复合膜3种材料组成的。其中,薄膜主要用于制造笔记本电脑、智能手机、平板电脑等电子产品;无纺布主要用于制造汽车挡风玻璃、汽车座椅面料和家居用品等;复合膜则是用来制造衣服和箱包等。目前,我国聚乙烯薄膜产量占到了聚乙烯总产能的80%以上,是我国聚乙烯消费结构中最大的消费品种。生产HDPE或LLDPE时,加入1-己烯能使PE支化度得到显著提高,结晶度、熔点和密度均较低,柔韧性和抗撕裂性均较好,1-己烯共聚LLDPE与1-丁烯共聚LLDPE相比,拉伸轻度、抗冲击强度、抗撕裂性和耐用性均明显提高。以线性 α -烯烃为原料制备聚乙烯的生产工艺主要有催化热裂解法和活性烯烃聚合两种,其中催化热裂解法技术较为成熟,是目前线性 α -烯烃主要生产工艺;活性烯烃聚合技术则是利用 α -烯烃作为原料进行聚合反应生产,属于新技术^[2]。近年来,随着国内聚乙烯装置的大规模建设及产品质量的不断提高,国内聚乙烯需求量逐年增加,特别是高性能聚乙烯的需求将呈现高速增长态势。

1.2 聚丙烯

聚丙烯是一种性能优良的通用型塑料,广泛应用于包装、建筑、汽车制造、医疗卫生、日常生活等领域。近年来,随着我国国民经济的快速发展,塑料制品需求日益增长,对聚丙烯的需求也越来越大。在我国,聚丙烯主要用于生产薄膜、吹塑薄膜等产品。目前,国内聚丙烯的年消费量约在146.5万吨。目前,国内聚丙烯的生产主要以石油炼制为主,但随着石油资源的减少和环境污染问题的日益突出,煤制聚丙烯已成为我国聚丙烯生产的主要方式。2020年-2022年期间,我国煤制聚丙烯年产能分别为128.5万吨、125.2万吨和130.2万吨;2020年-2022年期间,我国煤制聚丙烯年产能分别为145.5万吨、155.5万吨和169.8万吨^[3]。

1.3 聚苯乙烯

聚苯乙烯是一种性能优良的通用塑料,其主要优点是强度高、韧性好、耐冲击、耐低温、耐油和电绝缘性能好,同时还具有良好的加工性能,在汽车制造、家电制造和包装等领域广泛应用。此外,聚苯乙烯的主要缺点是不耐光、不耐热。因此,聚苯乙烯是一种用途广泛的热塑性塑料,广泛应用于包装、建筑装饰等领域。近年来,随着国内经济快速发展,国内对聚苯乙烯的需求量不断增加,尤其是

在我国“十二五”期间,国内聚苯乙烯的需求量从20.4万吨增长到31.2万吨。但是,随着国内聚苯乙烯市场产能过剩的情况日益严重,市场竞争日益激烈。此外,我国聚苯乙烯(PS)行业面临着原材料价格上涨、环保压力大、产品质量不稳定等问题。在这种情况下,国内聚苯乙烯行业面临着巨大的挑战和机遇。近几年来,线性 α -烯烃在聚苯乙烯中的应用有了很大程度的提升。目前线性 α -烯烃在聚苯乙烯中的应用主要包括共混改性和共聚改性两种。共混改性是将线性 α -烯烃与聚苯硫醚(PPS)、丁二烯和苯乙烯共聚,制备具有优异力学性能和阻燃性能改性聚苯乙烯产品。共聚改性是将线性 α -烯烃与丙烯腈、丙烯腈/乙烯共聚物或与苯乙烯物共混进行共混改性。目前国内主要是以共混物形式将线性 α -烯烃作为共聚单体使用,其应用领域相对较为集中。

1.4 聚烯烃弹性体

POE是乙烯和 α -烯烃聚合而成的高分子材料。通常是指 α -烯烃质量分数大于20%的聚烯烃弹性体。POE分子链中由于存在乙烯与 α -烯烃共聚形成的无定形区,使其在常温条件下呈现出橡胶的高弹性特点,加之POE分子量分布较窄、支链较短,因此POE具备高弹性体、高强度、高伸长率等优异的力学性能和良好的低温性能。同时由于POE分子链饱和度高,其耐热老化、抗紫外线等性能。主要应用于聚丙烯、聚乙烯共混改性(汽车配件、家电外壳、防水卷材、管材)、对聚酰胺、聚酯类聚合物增韧改性、发泡改性及光伏领域。目前全球POE产能主要集中在陶氏化学、埃克森美孚、日本三井化学、LG化学、SK/SABIC及北欧化工等少数企业。由于催化剂、 α -烯烃和生产工艺包的技术壁垒,我国POE目前还依赖于进口。2017-2021年,我国POE进口量从22.22万吨增至63.99万吨,预计2025年,需求量将达到103万吨。国内万华化学、卫星化学、东方盛虹、茂名石化等企业正在积极推进“中试-放大”。截至2022年12月,国内已规划POE粒子产能约为210万吨。

1.5 其他

线性 α -烯烃除了可以直接应用于聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯等品种中,还可以用作其他一些新型塑料产品的单体,如线性 α -烯烃单体与丁二烯或丁烯/苯乙烯共聚得到的线性 α -烯烃树脂,其性能优良、用途广泛。线性 α -烯烃树脂可应用于高性能工程塑料(如高刚性、高模量、高韧性、耐冲击和耐磨等)、特殊工程塑料(如耐油和抗冲击的高强度塑料)以及专用改性材料等领域。这些新型塑料制品的生产需要使用大量的线性 α -烯烃单体。因此,在未来的很长一段时间内,线性 α -烯烃仍将是市场的主流产品,其需求量仍将呈上升趋势。值得注意的是,随着我国经济发展速度加快,以及“一带一路”倡议实施后,中国对周边国家出口产品数量将快速增加。在未来一段时

间内,我国线性 α -烯烃的需求增速可能会大幅提升。根据预测,到2025年我国线性 α -烯烃需求量将达到131万吨左右,年均复合增长率约为10.3%;到2030年我国线性 α -烯烃需求量将达到192万吨左右,年均复合增长率约为19.4%。尽管线性 α -烯烃需求量预计将呈现大幅增长趋势,但考虑到中国经济增长速度放缓、消费水平提高等因素,未来我国线性 α -烯烃需求量增速将明显放缓。

2 市场竞争状况

随着我国线性 α -烯烃生产技术的发展,国内线性 α -烯烃行业竞争逐渐加剧,一些民营企业开始进军该领域,对已有的产能进行优化调整,提高自身的竞争力。国内线性 α -烯烃产能中,民营企业数量较多,占总产能的70%左右。这些民营企业规模较小,装置工艺技术较落后,且大部分采用国外技术。其中部分企业在生产过程中存在环保、安全等问题,对当地环境和居民生活造成一定影响。根据中国化工网统计数据,国内线性 α -烯烃行业前五名企业分别是中石化齐鲁石化公司、镇海炼化公司、中石油昆仑能源有限公司、广东石化乙烯装置以及陕西延长石油集团有限责任公司。前五名企业的年产能合计占国内总产能的90%左右^[4]。近年来,随着线性 α -烯烃行业的竞争加剧,国内线性 α -烯烃企业对现有装置进行了优化调整,对一些生产过程中存在环保、安全等问题的装置进行了改造。目前,国内线性 α -烯烃企业的产能集中度有所提高。中国石油和化学工业联合会统计数据显示,2020年国内线性 α -烯烃企业的产能集中度为54%。据中宇资讯统计数据显示,2021年我国线性 α -烯烃企业总产能约为350万吨/年,较2022年下降了7%左右。

3 生产技术研究进展

目前,我国线性 α -烯烃的生产技术主要有两种:一是采用传统的流化床反应器,其中包括LTA流化床、RR流化床等;二是采用新型高效催化剂,目前主要有ZSM-5和ZSM-6两种催化剂。近年来,随着国内外对线性 α -烯烃需求的增加,国内外线性 α -烯烃的生产技术也在不断改进。目前国内有多家企业在线性 α -烯烃的生产技术方面取得了重大突破,与传统流化床反应器相比,新型高效催化剂在提高转化率和选择性上具有明显优势。目前,国内外线性 α -烯烃生产技术的研究主要集中在高效催化剂研发方面。如:采用高效催化剂是提高线性 α -烯烃产量、降低成本的有效途径^[5]。

3.1 非贵金属催化剂

近年来,随着我国对线性 α -烯烃需求量的增加,国内生产企业纷纷开展了相关催化剂的研究工作,主要进展如下。在催化剂制备方面,我国多家企业研发出了ZSM-5系列催化剂,其中大连石化公司开发出了具有自主知识产权的双金属ZSM-5催化剂体系,该体系中双金属是以Ni-Mo合金为活性组分,Ni-Al合金为助剂,采用浸渍法

制备而成的。该体系中Ni-Mo合金具有较高的活性和选择性,在固定床反应条件下线性 α -烯烃选择性达到91%以上,且催化剂不易磨损和失活。此外,大连石化公司还成功开发了具有自主知识产权的双金属ZSM-5催化剂体系,其催化性能优于传统ZSM-5催化剂。在反应机理研究方面,大连石化公司完成了以Ni-Mo合金为活性组分的双金属催化剂的制备及其催化性能研究。研究表明:双金属催化体系中Ni-Mo合金作为活性组分时对反应过程中线性 α -烯烃产物的生成起到了主要作用;而当Ni-Mo合金作为助剂时对反应过程中线性 α -烯烃产物的生成起到了抑制作用。

3.2 双金属催化剂

目前,国内线性 α -烯烃生产企业一般采用的是单金属催化剂,如大连石化公司采用的是ZSM-5系列催化剂,陕西延长石油(集团)有限责任公司采用的是ZSM-5双金属催化剂。国内研发双金属催化剂的主要目的是为了提高反应性能,降低产品成本,同时降低能耗和投资费用。与单金属催化剂相比,双金属催化剂具有以下优点:一是在相同的反应温度下,其选择性更高;二是提高了反应速率和单位转化率,使产品产量增加;三是可采用较少的助剂、催化剂,降低生产成本。

3.3 多金属催化体系

随着技术进步,新型的多金属催化剂体系逐渐出现在人们的视野中,如天津大学开发出的以锌铝、镍、钴为活性组分的新多金属催化剂体系,其在线性 α -烯烃的合成中表现出较好的催化活性。其中,天津大学开发出了以Ni、Co和Fe为活性组分的新多金属催化剂体系,并对其催化性能进行了研究。研究表明:该体系中Ni和Co活性组分能够明显促进反应过程中线性 α -烯烃生成;而Fe作为助剂能够抑制线性 α -烯烃的生成。此外,该体系还具有较高的催化选择性^[6]。

3.4 固体酸催化剂

固体酸催化剂的载体一般采用氧化铝或硅溶胶,其能够在一定程度上保持原有的孔结构,同时具有较好的酸性和热稳定性。在酸性方面,常用的固体酸包括硅胶、氧化铝、硅溶胶等,其中硅胶是一种结构较为简单且具有较好热稳定性的固体酸,且成本低。对于不同载体对线性 α -烯烃的催化活性影响进行了研究。研究表明,以硅胶为载体制备的催化剂催化活性最高,尤其是在无水乙醇中以500℃煅烧6h后制得的硅胶催化剂具有最佳活性。与Al₂O₃相比,硅溶胶催化剂具有较高的稳定性,在反应过程中可通过调节硅溶胶中Si/Al比来调控催化剂活性和选择性。与传统非酸性固体酸催化剂相比,以P205为原料制备出的固体酸催化剂具有以下优点:一是活性高,其催化性能优于以Al₂(SO₄)₃为原料制备出的固体酸催化剂;二是可以进行回收利用,即当反应产生大量副产物时可通过水洗、干燥和锻

烧使之重新转化为新物质；三是原料成本低。以上优点使得 P205 固体酸催化剂在工业应用中具有广阔前景。

4 结语

目前，我国线性 α -烯烃的产能约占世界总产能的 25%，消费量约占世界总消费量的 15%，是世界最大的线性 α -烯烃生产国和消费国。随着国内线性 α -烯烃生产技术和产能不断提高，以及下游聚烯烃等行业的快速发展，未来国内线性 α -烯烃仍将保持稳步增长。首先，从生产技术看，在目前市场上各种技术路线并存的情况下，我国应加大对催化剂、工艺、原料等方面研究力度，以适应国内外市场变化；其次，从消费结构看，随着我国经济的快速发展，线性 α -烯烃在聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等产品中的应用将越来越广泛，因此未来对线性 α -烯烃的需求量将会进一步增加；最后，从发展趋势看，随着国内线性 α -烯烃行业市场竞争日趋激烈和国外线性 α -烯烃厂商纷纷在我国投资建厂，预计未来国内线性 α -烯烃行业将会面临一场严峻挑战。

【参考文献】

- [1]程嵩鹏,安良成,李镇伶,等.线性 α -烯烃供需状况及生产工艺研究进展[J].宁夏工程技术,2022,21(2):133-137.
 - [2]谭捷.世界线性 α -烯烃的供需现状及发展前景[J].精细与专用化学品,2020,28(12):16-19.
 - [3]曲梅.线性 α -烯烃的生产与发展趋势[J].石化技术,2020,27(2):342-343.
 - [4]王如文,赵丹平,郑来昌,等.乙烯齐聚制线性 α -烯烃的应用和研究现状[J].甘肃科技,2017,33(22):29-31.
 - [5]曹胜先,陈谦,祖春兴.线性 α -烯烃的技术现状及应用前景[J].中外能源,2012,17(2):80-85.
 - [6]郭峰,李传峰,刘经伟,陈韶辉,杨爱武.线性 α -烯烃的生产工艺和技术进展[J].现代化工,2010,30(2):92-96.
- 作者简介：李晓蓉（1987.5—），毕业院校：浙江工业大学，所学专业：化学工程，当前就职单位：中石化宁波工程有限公司，职称级别：工程师。