

乙烯气相聚合高效催化剂的组成和聚合反应^{*}

张启兴 王海华 伍青 卢泽俭 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要 研究了 2 种类型的乙烯气相聚合高活性催化剂. 用 SiO_2 , MgCl_2 作复合载体, 负载 TiCl_4 制得的 SM 型催化剂, 载体中含 $w(\text{Ti})$ 为 2% ~ 3%, $w(\text{Ti}^{3+})$ 为 35% ~ 59%, 比表面积 $105 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$, 催化活性每小时每克催化剂 Ti 催化得 5.0 ~ 5.7 kg 产物 PE ($\text{kg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 聚合动力学曲线为衰减型. 用镁粉、卤代烷、四氯化钛为主要组分制备的 MG-2 型催化剂, 载体中 $w(\text{Ti})$ 为 6% ~ 7%, $w(\text{Ti}^{3+})$ 为 53% ~ 69%, 比表面积 $70 \sim 85 \text{ m}^2/\text{g}$, 催化活性 $1.8 \sim 2.0 \text{ kg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合动力学曲线为平稳型. 对 SM 型催化剂扫描电镜及图象分析得到颗粒平均粒径 (\bar{d}), 颗粒长短轴比 (d_l/d_s) 及颗粒大小粒径比 (d_{\max}/d_{\min}) 分别为 $31 \mu\text{m}$, 1.402, 4.1, MG-2 型催化剂为 $33 \mu\text{m}$, 1.524, 7.0, 相应聚合物颗粒的 \bar{d} , d_l/d_s , d_{\max}/d_{\min} , SM 型催化剂为 $247 \mu\text{m}$, 1.295, 4.6, MG-2 型催化剂为 $263 \mu\text{m}$, 1.540, 9.0. 显示出 SM 催化剂更优良的聚合性能.

关键词 载体催化剂, 乙烯, 气相聚合, 颗粒形态

分类号 O 631.5, O 632.12

聚乙烯工业生产中广泛采用 Ti-Mg 系的载体催化剂. 我国气相法聚乙烯生产中引进美国 UCC 公司^[1,2]和英国 BP 公司^[3,4]的技术专利都属于 Ti-Mg 催化剂. UCC 公司在制备 Ti-Mg 系催化剂过程中引进高比表面积、大孔容的硅胶, 使催化剂颗粒形态均一, 流动性好, 以适应流化床气相聚合生产工艺. BP 公司采用镁粉、卤代烷、 TiCl_4 等主要组分, 通过格氏反应再与 TiCl_4 反应, 生成以 TiCl_3 为主的高含钛量的 Ti-Mg 系载体催化剂, 通过预聚合, 以适应流化床气相聚合生产工艺. 为进一步提高乙烯气相聚合催化剂的性能, 研制具有我国自己特点的, 能适应我国气相法生产工艺的新型催化剂, 本研究对这 2 种有代表性的催化剂体系进行了研究.

关于乙烯气相聚合催化剂的研究大多数以专利出现, 对催化剂的基础研究报道尚少^[5~7], Kakugo^[8]用透射电镜和 X 射线衍射研究催化剂颗粒形态和聚合物颗粒形态之间的关系. 本文着重研究不同制备方法制得的 2 种催化剂性能, 研究钛含量、三价钛含量、催化剂颗粒形态、比表面积等对乙烯聚合动力学行为、聚合物颗粒形态的影响.

1 实验部分

1.1 试剂及原料

MgCl_2 , 工业品 (抚顺炼铝厂副产物); SiO_2 (美国 955 硅胶, 齐鲁石化公司提供); 镁

* 中国石油化工总公司资助项目

收稿日期: 1997-07-10 张启兴, 男, 52 岁, 副教授

粉 100~200 目含质量 99%; SiCl_4 , TiCl_4 , CP 级; 四氢呋喃 (THF), 氯代正丁烷、无水乙醇、正丁醚、正庚烷、正己烷, CP 级, 使用前经分子筛净化; AlEt_3 (上海化工研究院); EtAlCl_2 (山东烟台), $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (美国), 乙烯 (上海金山石油化工厂), 聚合级, 使用前经脱氧、脱水净化。

1.2 催化剂的制备及分析

SM 型催化剂: MgCl_2 在 THF 和无水乙醇介质中加热溶解后, 加入高温焙烧活化的 SiO_2 , 搅拌, 反应, 过滤后, 加入庚烷, TiCl_4 反应, 且按需要加入 SiCl_4 , EtAlCl_2 , 反应完毕, 过滤, 洗涤, 抽干, 得固体催化剂。

MG-2 型催化剂: 镁粉, 卤代正丁烷, 置于庚烷溶剂中反应, 定量加入 TiCl_4 , 丁醇, 丁醚反应, 然后过滤, 洗涤, 抽干得固体催化剂。

Mg^{2+} 用 EDTA 络合滴定法测定。Cl⁻ 用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 法测定。Ti³⁺ 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化还原法测定。催化剂经高温灼烧后, 溶解配成溶液, 在酸性介质中加入 H_2O_2 , 使试样中的 Ti⁴⁺ 与 H_2O_2 形成黄色络合物 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)^+]$, 比色法测算催化剂含 Ti 量。用 ST-03 型分析仪器 (北京分析仪器厂), BET 法测算催化剂比表面。

1.3 气相聚合

250 mL 三颈瓶经加热抽真空, 通入高纯 N_2 置换瓶中空气, 加入经处理的聚乙烯 (PE) 基料 2.0 g, 抽真空, 在 N_2 气氛下加入 1.8 mmol $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, 开动搅拌, 抽干, 加入催化剂, 水浴维持恒定温度, 通入乙烯。电磁阀控制恒定反应压力 109 kPa, 聚合 2 h, 依单位时间乙烯计量罐压力下降值计算聚合速率。

1.4 淤浆聚合

250 mL 三颈瓶经加热抽真空, 高纯 N_2 置换瓶中空气后, 加入庚烷, $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 开动搅拌再加入催化剂, 通入乙烯, 水浴维持恒定温度, 电磁阀控制恒定反应压力。依单位时间乙烯计量罐压力下降值计算聚合速率。

1.5 扫描电镜 (SEM) 及图象分析

催化剂 (纯 N_2 保护下), 聚合产物经高真空喷金膜后, 用 Hitachi-S 250 电子显微镜 (日本) 观察, 图片在 Videoplan 图象分析仪 (德国塞斯公司) 上经计算机统计分析得平均粒径 \bar{d} , 颗粒长短轴之比 (d_l/d_s), 最大与最小颗粒直径比 (d_{\max}/d_{\min}) 等数据。

2. 结果与讨论

2.1 SM, MG-2 型催化剂性能及乙烯气相聚合结果

采用 SiO_2 , MgCl_2 复合载体, 负载 TiCl_4 , 用反应法制备的 Ti-Mg-SiO₂ 系催化剂 (SM 型) 和用镁粉、卤代烷、四氯化钛等主要组分, 用结晶沉淀反应法制备 Ti-Mg 系催化剂 (MG-2 型)^[9,10], 其基本特性见表 1。SM 催化剂载体 SiO_2 比表面积大, 颗粒形态均一, 流动性好, 制得的催化剂性能优良。从表 2 结果可以看到, SM 催化聚合效率 (每克催化剂 Ti 催化得 g PE, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 大, 聚合产物形态好, 堆比重大, 显示出比 MG-2 型催化剂更优越。SM 型催化剂含钛量少, $w(\text{Ti})$ 为 2.0% ~ 3.0%, 活性点较裸露, 聚合初活性较大, 随着聚合的进行聚合物增加, 局部聚合热不易传出, 导致活性中心粘结, 被复盖, 被包埋, 表现出聚合动力学曲线逐渐衰减 (图 1)。MG-2 型催化剂含钛量高, $w(\text{Ti})$ 为 6% ~ 7%, 比表面积较小, 气相聚合活性较低。MG-2 型催化剂三价钛含量高, 潜在活性点多, 抗杂质性能

好, 气相聚合动力学曲线平稳 (图 1). 气相聚合时, 由于催化剂颗粒中的活性点还来不及分散, 就被聚合物包埋, 封堵, 使乙烯不能与活性中心接触, 显得活性点太少, 使其聚合反应速率 (v_p , 每分钟每克催化剂 Ti 催化得 g PE, $g^\circ g^{-1} \cdot min^{-1}$) 降低, 但采用预聚合可大大提高气相聚合催化速率^[11]. 淤浆聚合时, MG-2 催化剂催化效率大大提高, 可达 $8\ 600\ g^\circ g^{-1}$ (见表 2). 这是因为溶剂较好地分散活性中心, 消除聚合热, 防止颗粒粘结, 充分发挥了活性中心的作用. 聚合动力学曲线见图 2.

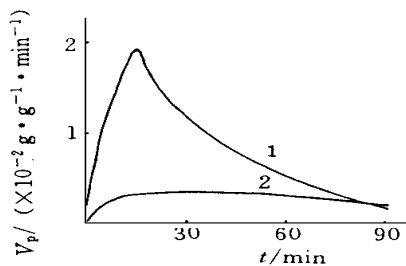


图 1 乙烯气相聚合动力学曲线

Fig. 1 Kinetic curves of gas-phase polymerization of ethene

聚合条件: $m(\text{PE}) = 2.0\ \text{g}$;

$m[\text{Al}(i\text{-Bu})_3] = 1.8\ \text{mmol}$, $m(\text{Ti}) = 0.021\ \text{mmol}$,

$P = 110\ \text{kPa}$, $\theta = 85^\circ\text{C}$

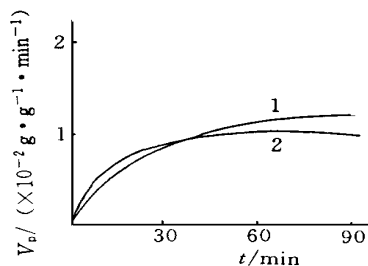


图 2 乙烯淤浆聚合动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curves of slurry polymerization of ethene

聚合条件: $V(\text{正庚烷}) = 100\ \text{mL}$,

$m[\text{Al}(i\text{-Bu})_3] = 1.8\ \text{mmol}$, $m(\text{Ti}) = 0.021\ \text{mmol}$,

$P = 110\ \text{kPa}$, $\theta = 70^\circ\text{C}$

表 1 SM, MG-2 催化剂的基本性质

Tab. 1 The fundamental properties of SM MG-2 catalysts

催化剂	w %					表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_p /$ ($10^6 \cdot \text{h}^{-1}$)
	SiO ₂	Mg	Cl	Ti	Ti ³⁺		
SM	75	2.5	7.5	2~3	35~59	105~120	5.0~5.7
MG-2	0	18.0	54.4	6~7	55~69	70~85	1.8~2.0

表 2 SM, MG-2 型催化剂乙烯聚合的实验结果¹⁾

Tab. 2 The results of polymerization of ethylene with SM and MG-2 catalysts

催化剂	w (Ti) %	催化效率 /	堆比重 /	(20~200目)
		($g^\circ g^{-1}$)	($\text{kg}^\circ \text{L}^{-1}$)	
气相聚合	SM-01	1.9	8 500	0.29
	SM-02	3.0	7 500	0.30
	MG-2-01	7.2	3 000	0.26
	MG-2-02	6.8	2 800	0.28
淤浆聚合	SM-03	1.9	9 400	0.25
	SM-04	3.0	6 300	0.25
	MG-2-03	7.2	8 400	0.23
	MG-2-04	6.8	8 600	0.24

1) 聚合条件: 气相聚合同图 1, 淤浆聚合同图 2

2种催化剂淤浆聚合动力学曲线均属平稳型, 这是因为溶剂中的 AlR_3 保护了活性中心

和溶剂良好地分散活性中心所致。

2.2 SM, MG-2型催化剂扫描电镜及图象分析

齐格勒, 纳塔催化剂聚合反应是在催化剂基本粒子表面, 缝隙或微晶表面活性点上进行的。催化剂制备方法不同, 其基本粒子大小、颗粒形态以及比表面积都不同, 并直接影响乙烯聚合。由于两种催化剂制备方法不同, 其颗粒形态亦不同, SM 催化剂由于使用类球型 SiO_2 为载体, SiO_2 约占 75%, MgCl_2 , TiCl_4 被吸附在 SiO_2 颗粒中, 所以 SM 催化剂颗粒形态依附 SiO_2 颗粒形态。所以其颗粒大小较均匀, 呈类球型, 表面平滑 (图 3a)。MG-2 型催化剂用结晶沉淀反应法制备, 其颗粒大小较分散, 颗粒形状凹凸不平, 不规则 (图 3b), 有无数孔隙、孔洞, 晶体棱、边角显露 (图 3c)。2 种催化剂的 SEM 图见图 3。其颗粒的图象分析结果见表 3。



图 3 SM (a), MG-2 (b, c) 催化剂的扫描电镜图

Fig. 3 SEM of SM (a) and MG-2 (b, c) catalyst

表 3 SM, MG-2 催化剂颗粒及相应聚合物颗粒的图象分析结果

Tab. 3 The result of image analysis of catalyst particles of SM and MG-2 and corresponding polymerization product PE particles

试样	SM			MG-2		
	$\bar{d} / \mu\text{m}$	d_1 / d_s	d_{\max} / d_{\min}	$\bar{d} / \mu\text{m}$	d_1 / d_s	d_{\max} / d_{\min}
催化剂	31	1.402	4.1	33	1.524	7.0
聚合物	247	1.295	4.6	263	1.540	9.0

结果表明, SM 催化剂的 \bar{d} 为 $31 \mu\text{m}$, 反映颗粒圆球形颗粒的 d_1 / d_s 比 MG-2 催化剂的为小, 说明 SM 催化剂颗粒较接近圆形。SM 催化剂的 d_{\max} / d_{\min} 比 MG-2 催化剂的为小, 说明 SM 催化剂颗粒较均匀, 形态好, 聚合产物颗粒形态复显催化剂颗粒形态。图象分析的结果与表 2 聚合产物的颗粒筛分结果一致。表明 SM 催化剂利用球形 SiO_2 为载体, 充分显示出其聚合活性高, 聚合产物颗粒形态均一, 堆密度大的优点。且催化剂颗粒流动性好更容易适应流化床生产工艺的要求。所以 SM 催化剂更具优越性, 更能适应工业生产应用。

参 考 文 献

- 1 Cann K J, Chen N W, Karol F J. 同时进行乙烯二聚反应和乙烯与二聚产物共聚反应. CN 101889A, 1986
- 2 Ronald S, Lee E K H. Preparation of ethylene/1-octene copolymers of very low density in fluidized bed reactor. U SP, 5106926, 1992
- 3 Duranol D, Mangin P. Polyethylene. USP, 4260709, 1981
- 4 Collomb C J, Crouzet P. Catalyst and method for polymerizing Olefins. U SP, 4564605, 1986
- 5 Lu H L, Xiao S J. Structure and behaviour of $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$ bisupported Ziegler-Natta catalysts for Olefin polymerization. Makromol Chem, 1993, 194 421
- 6 Wang J G, Pang D R, Cheng X T, et al. Factors affecting the role of SiO_2 in MgCl_2 supported Z-N copolymerization catalysts. Makromol Chem, 1993, 194 211
- 7 伍青, 赖雄飞, 王海华, 等. 用高效 SiO_2 载体催化剂进行乙烯气相聚合. 催化学报, 1996, 17(4): 315
- 8 Kakugo M, Sadotshi H. Transmission electron microscopic observation of nascent polypropylene particles using a new staining method. Macromolecules, 1989, 22 547
- 9 张启兴, 王海华, 万钢俊, 等. Ti-Mg 催化剂乙烯气相聚合反应研究. 合成树脂及塑料, 1995, 12(3): 14
- 10 张启兴, 王海华, 卢泽俭, 等. 乙烯气相均聚和 α 烯烃共聚复合型高活性催化剂. CN 100366, 1994
- 11 张启兴, 伍青, 欧阳巍, 等. Ti-Mg 系载体催化剂预聚合对乙烯气相聚合及产物颗粒形态的影响. 高等学校化学学报, 1995, 16(3): 481

Studies on Highly Active Catalysts for the Gas-Phase Polymerization of Ethylene

Zhang Qixing* Wang Haihua Wu Qing Lu Zejian Lin Shangnan

Abstract Two kinds of highly active catalysts composed of $\text{TiCl}_4\text{-SiO}_2\text{-MgCl}_2\text{-AlR}_3$ (SM) and $\text{Mg-RX-TiCl}_4\text{-AlR}_3$ (MG-2) for the gas-phase polymerization of ethylene were studied. The mass fraction of Ti, the surface area of catalysts and catalytic activity in SM and MG-2 are 2% ~ 3%, 6% ~ 7% by mass, 105~ 120, 70~ 85 m^2/g , the mass of PE catalyzed by 1 g of Ti in one hour is 5.0~ 5.7, 1.8~ 2.0 kg, respectively. Kinetic curve of ethylene polymerization with SM is decadent and that with MG-2 is steady. The influence of catalytic properties on gas-phase polymerization of ethylene were discussed. The morphology of catalyst particles of SM and MG-2 is studied by SEM and image analysis. The average value of particle diameter (\bar{d}), the ratio between major axis and minor axis of the particle (d_1/d_s) and the ratio between big and little particle diameter (d_{\max}/d_{\min}) of the SM MG-2 catalyst are 31 μm , 33 μm , 1.402, 1.524 and 4.1, 7.0, respectively. The corresponding values \bar{d} , d_1/d_s , d_{\max}/d_{\min} of polymerization product for SM and MG-2 catalyst are 247 μm , 263 μm , 1.295, 1.540 and 4.6, 9.0, respectively. The results indicate that the quality of SM catalyst is good.

Keywords supported catalyst, ethylene, gas-phase polymerization, particle morphology

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, 510275, China