

Ziegler-Natta 催化剂及其在 聚乙烯生产中的应用研究进展

王东升¹, 赵增辉², 郎笑梅², 赵成才², 吴伟¹, 扎哈洛夫 A. V.³

- (1. 黑龙江省普通高校高效转化的化工过程与技术重点实验室, 中俄联合催化实验室, 黑龙江大学化学化工与材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150080;
2. 中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714;
3. 俄罗斯科学院西伯利亚分院鲍列斯科夫催化研究院, 新西伯利亚市 630090)

摘要:介绍了均聚催化剂、共聚催化剂 2 部分传统的 Ziegler-Natta 催化剂, 以及复合型 Ziegler-Natta 催化剂、其他金属活性中心的 Ziegler-Natta 催化剂。综述了各种催化剂的性能、作用机理和研究进展情况。指出为满足市场对聚乙烯产品性能要求的不断提高, 未来 Ziegler-Natta 催化剂发展的方向。

关键词: Ziegler-Natta 催化剂; 聚乙烯; 均聚; 共聚; 钒系活性中心

中图分类号: TQ426.61

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)08-0027-04

Research progress on Ziegler-Natta catalysts and its application in the production of polyethylene

WANG Dong-sheng¹, ZAO Zeng-hui², LANG Xiao-mei², ZAO Cheng-cai²,
WU Wei¹, ZACHAROV A. V.³

(1. Key Laboratory of Chemical Engineering Process & Technology for High-efficiency Conversion, College of Heilongjiang Province, Sino-Russians Joint Laboratory for Catalysis, School of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin 150080, China; 2. Daqing Chemical Research Center, China National Petroleum Corporation, Daqing 163714, China; 3. Borskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 630090, Russia)

Abstract: The traditional Ziegler-Natta catalysts including the homopolymerization catalyst and copolymerization catalyst, the combined Ziegler-Natta catalysts and Ziegler-Natta catalyst with other active centers are introduced. The performance, mechanism, and research progress of various catalysts are reviewed. The development trends of Ziegler-Natta catalysts with improvement of the performance of polyethylene to meet the market demand in the future are put forward in the end.

Key words: Ziegler-Natta catalyst; polyethylene; homopolymerization; copolymerization; vanadium active center

催化剂是聚烯烃工业发展的核心, 近年来, 世界范围内各大生产厂商都通过开发新型聚烯烃催化剂、改进催化工艺以满足市场对高性能聚乙烯产品日益增长的需求, 不仅加速了催化剂的更新换代, 而且还不断拓宽聚乙烯产品的应用领域。

1 传统的 Ziegler-Natta 催化剂

传统的 Ziegler-Natta 催化剂通常是将 $TiCl_4$ 担载在 $MgCl_2$ 、 SiO_2 或 Al_2O_3 载体上制备的, 并使用烷基铝做助催化剂。以下按 Ziegler-Natta 催化剂的用途分为乙烯均聚和共聚催化剂 2 部分进行阐述。

1.1 均聚催化剂

在 Ziegler-Natta 均聚催化剂的发展过程中, 给

电子体起到了非常重要的作用, 因此, 近年来对传统 Ziegler-Natta 催化剂的研究主要集中在给电子体的不断改进和更新上。

美国 Engelhard 公司^[1] 采用六甲基二硅氧烷、甲酸乙酯及正硅酸乙酯作为给电子体, 研制出一种具有高活性及较好氢调敏感性的 Ziegler-Natta 催化剂, 该催化剂可用于生产 LLDPE 或 HDPE。林伟国等^[2] 将 *N*-(2,6-二异丙基苯基)吡啶-2-甲亚胺作为内给电子体使催化剂表面的 Ti 活性中心更加规整, 所得聚合物的分子质量提高, 相对分子质量分布变窄 ($M_w/M_n = 3 \sim 6$)。该催化剂具有较高的乙烯聚合活性 (35 kg/g), 氢调敏感性好, 制备的聚乙烯树脂产品粒径分布窄, 细粉含量低。冯艳秋等^[3]

收稿日期: 2011-03-29; 修回日期: 2011-06-17

基金项目: 国家科技部国际科技合作项目 (2008DFR40400)

作者简介: 王东升 (1986-), 男, 硕士生; 吴伟 (1964-), 女, 博士, 教授, 主要从事环境友好催化剂的制备与应用研究, 通讯联系人, 0451-86609227, wuwei@hlju.edu.cn。

将三氯化铝与二环戊基二甲氧基硅烷在甲苯溶剂中反应生成的可溶性络合物作为给电子体。该催化剂活性高达 40 kg/g, 聚合物表观密度较高 (0.35 g/mL) 且形态良好。日本三井化学公司^[4]采用正硅酸乙酯作为给电子体开发出一种高活性的载钛催化剂。该催化剂对乙烯的聚合反应具有高活性 (52 kg/g), 所得聚乙烯产品堆密度适中 (0.2 ~ 0.6 g/mL), 颗粒均匀, 灰分极少。

Wolf 等^[5]将 TiCl_4 和醇镁化合物担载在 MgCl_2 载体上, 然后在 110 ~ 130°C 下进行热处理, 合成了 Ziegler-Natta 催化剂。通过考察热处理的时间和温度对催化剂的活性和聚乙烯产品的分子质量分布的影响规律发现, 热处理使催化剂的活性中心 Ti 的存在形式发生了变化 (见图 1), $-\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_n\text{Cl}_{4-n}$ 基团中的乙基氯化物消除变为 $(\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti})$ 结构, 从而对催化剂的活性和聚乙烯产品的分子质量进行调变, 实现了聚烯烃产品的可控制备。经过热处理的催化剂活性随热处理温度的升高和时间的延长而下降, 生产的 HDPE 具有较高的分子质量。

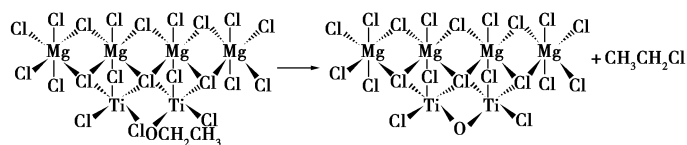


图 1 热处理前后催化剂的表面特性

Padmanabhan 等^[6]合成了一种制备超高分子质量聚乙烯的催化剂, 具体方法是, 将 Ti 系催化剂溶解在己烷溶液中, 然后加入三异丁基铝和异戊烯基铝的混合溶液进行反应。该催化剂用于乙烯聚合反应可制备出超高分子质量的聚乙烯 ($5 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ g/mol), 聚合物具有相似的形貌, 并且具有多孔性, 能够用于生产多种聚合材料。

此外, Ziegler-Natta 催化剂载体的性质对其活性和立体定向性等性能有很大影响。Czaja^[7]采用 Al_2O_3 为载体合成了一种新型 Ziegler-Natta 催化剂, 并考察了 Al_2O_3 焙烧温度对催化剂活性的影响, 结果发现, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 虽然具有低的比表面积和表面羟基数, 但作为催化剂的载体其活性高于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其原因在于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 丰富的微孔结构限制了 TiCl_4 的活性, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 则更好地利用了载体的外表面, 使 Ti 在其表面形成稳定的活性中心。

1.2 共聚催化剂

Basell 公司的意大利分公司^[8]报道了一种合成新型乙烯与丁烯-1 共聚催化剂, 该催化剂对乙烯与

丁烯-1 的共聚活性高, 用于生产粒径均匀分布的 LLDPE, 聚合物的物理化学性能优良, 可用于加工包装材料和高延展性薄膜。韩国三星综合化学公司^[9]合成高活性的含钛催化剂在乙烯/丁烯-1 共聚反应中均表现出较高的活性, 可制备粒径分布较窄、细颗粒含量低、表观密度高 (0.3 g/mL) 的聚乙烯树脂。肖明威等^[10]制备了在生产低分子质量和高分子质量的聚合物时具有均衡的聚合活性和氢调敏感性, 而且共聚能力强的催化剂。催化乙烯与丁烯-1 共聚反应活性为 7.5 ~ 10.0 kg/g, 生产的聚乙烯密度为 0.91 ~ 0.96 g/cm³, 聚合产品粒型好, 细粉少。

Chen 等^[11]制备 Al 质量分数为 5.2% 的聚乙烯催化剂, 使用三异丁基铝 (TIBA) 作为助催化剂, 将其用于乙烯/己烯-1 共聚反应, 活性可达 8 820 g/(g·h), 聚合物中己烯-1 摩尔分数为 8.3%。相同条件下不含 Al 的催化剂体系活性仅为 7 520 g/(g·h), 聚合物中己烯-1 摩尔分数为 6.0%。显然, 含铝的催化剂体系具有更高的催化活性和更好的共聚性能。Guo 等^[12-14]制备的催化剂用于乙烯与己烯-1 共聚反应, 活性为 34.6 kg/g, 聚乙烯产品具有更窄的粒径分布, 细粉含量少。共聚产物具有较高的支化度, 聚合物的分子质量呈双峰分布。

2 复合型 Ziegler-Natta 催化剂

2.1 Ziegler-Natta 催化剂与茂金属催化剂复合

将 Ziegler-Natta 催化剂与 Zr 等为活性中心的茂金属催化剂进行复合, 可制备具有双金属活性中心的新型催化体系, 并且通过改变 2 种金属活性中心的种类及比例可以方便地调节聚合物的相对分子质量, 得到双峰分布的聚合产物。吕占霞等^[15]将二氯二茂化锆 (Cp_2ZrCl_2) 负载到 Ziegler-Natta 催化剂上, 得到 Zr 和 Ti 双活性中心的复合催化剂, 在催化乙烯聚合的反应活性和时间的关系曲线上出现了 2 个峰值, 表明双金属活性中心的存在, 另一方面也说明该催化剂上的第二种金属中心使乙烯聚合反应更加平稳。此外, 这种催化剂还可以通过改变助催化剂的用量来调节聚合物的分子质量, 随着助催化剂 MAO 或 TIBA 加入量的增加, PE 的分子质量下降。

历伟等^[16]报道的 Ziegler-Natta 与茂金属复合的催化剂合成方法的创新之处在于使用有机/无机复合载体。首先用溶胶-凝胶法制得 SiO_2/PSA 有机/无机复合载体, 再将 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 担载到载 Ti 的复合载体上制得 Ziegler-Natta/茂金属负载催化剂。使用该催化剂在同一反应釜中进行乙烯两段

聚合反应,所得聚乙烯的熔融流动比达到 79,分子质量分布 M_w/M_n 达到 19。载体中引入苯乙烯-丙烯酸共聚物可使催化剂的活性缓慢释放,活性持续时间明显长于负载于无机载体的催化剂。

田锋等^[17]与孙敏等^[18]将 Zr 为活性中心的茂金属催化剂与 Ti 为活性中心的 Z-N 催化剂进行复配制成的新型催化剂用于乙烯和己烯-1 共聚时发现,催化活性随着 $n(\text{Zr})/n(\text{Ti})$ 比值的增大而减小。此外,通过改变 $n(\text{Zr})/n(\text{Ti})$ 比值还可以调节聚合物的相对分子质量,当 $n(\text{Zr})/n(\text{Ti})$ 比值较高时,聚合物中低相对分子质量部分的含量较高, M_n 较低;随着 $n(\text{Zr})/n(\text{Ti})$ 比值的降低,高相对分子质量部分的比例提高, M_n 逐渐增大。在该复合催化剂作用下聚乙烯产品具有明显的双峰分布,共聚产物的分子质量分布 M_w/M_n 最高可达 19。

2.2 Ziegler-Natta 催化剂与其他活性中心的复合

刘东兵等^[19]选择工业应用的 Ziegler-Natta 催化剂和 Schiff 碱 Zr 配合物(双(N-环己基-3-叔丁基水杨醛亚胺基)二氯化锆)复合制得复合型乙烯聚合催化剂,用于催化乙烯聚合反应,制备出高相对分子质量、部分具有高支化度和低相对分子质量、部分具有低支化度的双峰分布的高密度聚乙烯。采用复合催化剂制备的具有双峰分布的高密度聚乙烯颗粒大小一致,聚合物粉料均匀。

李三喜^[20]制备了 Ti-Hf 双金属聚乙烯催化剂与相同条件下制备的只含 Ti 的催化剂相比具有更好的综合性能,而且可以得到分子质量更高、分布更宽的聚乙烯,Ti 活性中心上有利于生成从低分子质量到中等分子质量的聚乙烯,而 Hf 活性中心则有利于生成高分子质量的聚乙烯。在乙烯-丁烯的共聚反应中,Ti-Hf 双金属载体催化剂显示出高活性及良好的粒子形态等优良性能。

德国 Basell 聚烯烃公司^[21]研发出一种 Ti 与 Cr 的复合催化剂。在此催化剂作用下乙烯聚合得到的聚烯烃树脂密度为 0.92 ~ 0.96 g/mL,熔体流动指数 MFR(2.16 kg)为 0.05 ~ 0.60, M_w/M_n 为 15 ~ 30,该树脂具有良好的机械性能和加工性能,薄膜产品中的斑点发生率显著降低。美国埃克森美孚公司^[22]研制的 Ti-Cr 复合催化剂用于乙烯聚合反应,可制成具有宽分子质量分布的聚乙烯, M_w/M_n 为 20 左右,产品的熔融指数 MI-2 在 0.31 ~ 0.33 g/10 min,耐环境应力开裂性(ESCR)为 46 ~ 133 h。Alvarez 等^[23]将 Cr 系催化剂和 Ziegler-Natta 催化剂负载在硅胶上制得复合催化剂,将其用于催化乙烯聚

合反应,通过控制反应条件可实现乙烯与含支链的 C3 ~ C20 的 α 烯烃共聚,得到 M_w/M_n 在 15 ~ 30 之间的具有双峰分布的聚乙烯。

3 其他金属活性中心的 Ziegler-Natta 催化剂

除采用传统的 Ti 作为 Ziegler-Natta 催化剂的金属活性中心之外,V 作为金属活性中心在乙烯聚合反应中也表现出良好的催化活性。美国陶氏公司^[24]开发出一种以 V 为金属活性中心的 Ziegler-Natta 催化剂,在乙烯聚合过程中使用对乙氧基苯甲酸乙酯作为催化控制剂,在催化乙烯与 C4 ~ C8 的 α -烯烃共聚反应中获取了良好的聚合催化效果,活性可达到 10 ~ 15 kg/g。Łukasz 等^[25-26]采用溶胶-凝胶法合成载体,并负载 VOCl_3 制成 V 为金属活性中心的聚乙烯催化剂。该催化剂用于乙烯聚合反应的实验结果表明,改善载体表面的疏水性能有效地改善催化剂的活性和稳定性,而采用一氯二乙基铝对催化剂进行修饰则提高了活性中心的分散度,促进聚乙烯分子碳链的增长,催化剂的活性大幅度提高,由 7.8 kg/mol 提高到 25.8 kg/mol。而在载体中引入甲基基团,可使活性中心更加稳定,有效地降低了催化剂的失活速率。

Zakharov 等^[27-30]制成负载 V 的钒镁系催化剂不仅在乙烯聚合反应中表现出比 Ti 系催化剂更高的活性(该催化剂活性可达到 546 kg/(g·h),而 Ti 系催化剂的活性为 504 kg/(g·h)),而且可在单釜内聚合制得具有宽分子质量分布的聚乙烯产品,其 M_w/M_n 达到 21,不仅极大地拓宽了聚乙烯的分子质量分布范围,而且通过调节 $[\text{H}_2]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ 可以有效地控制聚乙烯的分子质量分布。提高 $[\text{H}_2]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ 会使催化剂的活性降低,聚乙烯的分子质量降低。目前本实验室与中国石油大庆化工研究中心以及俄罗斯科学院鲍列斯科夫催化研究院正在联合开展 V 系催化剂的进一步开发研究工作,并取得了阶段性的研究成果。V 系催化剂在乙烯与其他高碳烯烃的共聚方面表现出更高的活性,可避免使用传统的 Ti 系催化剂因需要双釜串联才能得到宽分子质量分布的聚乙烯产品而带来的操作工艺复杂等一系列问题,在生产具有良好机械性能和加工性能的聚乙烯管材方面具有非常广阔的应用潜力,将填补我国在相关催化体系研究和生产技术的空白。

4 结语

为满足工业生产的需求,催化剂的氢调敏感性、

共聚性能及颗粒形态等综合性能也受到普遍的关注。目前虽然已经有多种聚乙烯催化剂应用到工业生产中,但从现有的聚乙烯生产工艺和产品需求看,Ziegler-Natta 催化剂仍然是工业应用最为成熟、最具有实际使用价值的催化剂体系,这类催化剂的生产方法和工艺一直在不断地改进和完善。未来 Ziegler-Natta 催化剂发展重点不仅是提高催化剂聚合反应的活性,保证催化剂颗粒窄的粒径分布和低的细粉含量,而且还应注重高性能聚乙烯材料的开发,在一个反应器中生产双峰或宽峰分布的聚乙烯树脂,以金属 V 为活性中心的新型 Ziegler-Natta 催化剂的开发研究受到世界范围内的关注,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Zhu Z, Chang M, Aarons C J. High activity and good hydrogen response Ziegler-Natta polyethylene catalyst; US, 7153803 [P]. 2006-12-26.
- [2] 林伟国, 荣峻峰, 毛国芳, 等. 中分子量聚乙烯齐格勒-纳塔催化剂的研究[J]. 工业催化, 2007, 15(10): 20-23.
- [3] 冯艳秋, 郑国彤, 王立成, 等. XYH 型淤浆法聚乙烯高效催化剂的开发[J]. 石化技术与应用, 2002, 20(5): 311-314.
- [4] Yashiki T, Minami S. Solid titanium catalyst component, ethylene polymerization catalyst containing the same, and ethylene polymerization process; US, 6806222 [P]. 2004-10-19.
- [5] Wolf C R, Maria M C, Joao H Z, *et al.* Characterization of the nature of chemical species of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts for the production of HDPE [J]. *Catalysis Today*, 2005, 107/108: 451-457.
- [6] Padmanabhan S, Sarma K R, Rupak K, *et al.* Synthesis of ultra high molecular weight polyethylene: A differentiate material for specialty applications [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2010, 168 (1/2/3): 132-135.
- [7] Czaja K. Polymerization of ethylene by oxide-supported titanium halide catalyst; kinetic model with a deactivation of active species [J]. *Polymer*, 2000, 41(11): 3937-3943.
- [8] Ferraro A, Dall'Occo T, Cecchin G. Process for the preparation of ethylene copolymers; US, 7371806 [P]. 2008-05-13.
- [9] Yang C B, Kim S Y, Kim H Y, *et al.* Method of producing a catalyst for ethylene homo-and co-polymerization; US, 7045478 [P]. 2006-05-16.
- [10] 肖明威, 余世炯, 叶晓峰. 一种聚乙烯催化剂及其制备方法: 中国, 1624011A [P]. 2005-06-08.
- [11] Chen Y P, Fan Z Q. Ethylene/1-hexene copolymerization with $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlCl}_3$ catalyst in the presence of hydrogen [J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(10): 2441-2449.
- [12] Guo Z F, Chen W, Zhou J L, *et al.* Novel High Performance Ziegler-Natta Catalyst for Ethylene Slurry Polymerization [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009, 17(3): 530-534.
- [13] 郭子方, 张敬梅, 陈伟, 等. 新型高效淤浆工艺聚乙烯催化剂的制备及其催化性能 [J]. *石油化工*, 2005, 34(9): 840-843.
- [14] 张勇, 郭子方, 周俊领. 乙烯淤浆聚合 BCE 催化剂的工业应用 [J]. *石油化工*, 2008, 37(3): 281-285.
- [15] 吕占霞, 李阳, 魏春阳, 等. 宽或双峰分子量分布 HDPE 的研制 [J]. *合成树脂及塑料*, 2000, 17(5): 14-18.
- [16] 历伟, 吴晶, 杜丽君, 等. 无机/有机复合载体负载 $\text{TiCl}_3/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 复合催化剂用于宽峰聚乙烯的制备 [J]. *化工学报*, 2010, 61(5): 1127-1136.
- [17] 田锋, 陈伟, 郑刚, 等. 复配催化体系制备双峰分布的聚乙烯 [J]. *石油化工*, 2000, 29(5): 341-344.
- [18] 孙敏, 陈伟, 景振华. 制备宽/双峰分子量分布聚乙烯的催化体系 [J]. *合成树脂及塑料*, 2000, 17(3): 9-12.
- [19] 刘东兵, 王洪涛, 邱波, 等. 非茂单活性中心-BCG 复合催化剂用于制备双峰高密度聚乙烯 [J]. *石油化工*, 2007, 36(9): 901-906.
- [20] 李三喜. Ti-Hf 双金属高效载体催化剂合成宽分子量分布聚乙烯的研究 [J]. *应用化学*, 2001, 18(5): 412-415.
- [21] Schneider M, Karer R, Lilge D, *et al.* Supported titanized chromium catalyst and its use for preparing homopolymers and copolymers of ethylene; US, 7348384 [P]. 2008-03-25.
- [22] Smith E F, Katzen S J, Specca A N, *et al.* Method for catalyst preparation and improved polyethylene blow molding resin; US, 7375169 [P]. 2008-05-20.
- [23] Alvarez H V, Luis J. Process for producing bimodal polyethylene; Eur, 1153943A1 [P]. 2001-11-14.
- [24] Chen L, Painter R B, Reib R N, *et al.* Catalyst composition for ethylene polymerization; US, 7393910 [P]. 2008-07-01.
- [25] Lukasz K, Krystyna C, Natalia Y, *et al.* Sol-gel material as a support of organometallic catalyst for ethylene polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(3): 889-903.
- [26] Lukasz K, Krystyna C, Julita M. B, *et al.* Effect of silica-type sol-gel carrier's structure and morphology on a supported Ziegler-Natta catalyst for ethylene polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(11): 3085-3092.
- [27] Mikenas T B, Zakharov V A, Echevskaya L G, *et al.* Ethylene Polymerization with Supported Vanadium-Magnesium Catalyst: Hydrogen Effect [J]. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(4): 475-481.
- [28] Matsko M A, Prosvirin I P, Zakharov V A, *et al.* Surface vanadium compounds in supported vanadium-magnesium catalysts for ethylene polymerization; X-ray photoelectron and infrared diffusion reflectance spectroscopy studies [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 158(1): 443-446.
- [29] Matsko M A, Gennadii D, Zakharov V A, *et al.* Ethylene Polymerization with Supported Vanadium-Magnesium Catalyst: Number of Active Centers and Propagation Rate Constant [J]. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(8): 1435-1439.
- [30] Echevskaya L G, M. A Matsko, Zakharov V A, *et al.* Molecular mass characteristics of polyethylene produced with supported vanadium-magnesium catalysts [J]. *Polym Int*, 2006, 55(2): 165-170. ■