

The cover features a background of overlapping circles in shades of orange and brown. Two circular insets show close-up images of white, spherical high-density polyethylene (HDPE) granules. The title is prominently displayed in the center.

高密度聚乙烯 合成工艺

GAOMIDU JUYIXI
HECHENG GONGYI

徐宝成 编著

石油工业出版社

· 1 ·

本书除了全书总论、各章和合编附录外，还附有参考文献目录、主要参考文献目录、
本书的主要关键词、主要参考文献、主要参考文献、主要参考文献、主要参考文献、
主要参考文献、主要参考文献、主要参考文献、主要参考文献、主要参考文献、
主要参考文献、主要参考文献、主要参考文献、主要参考文献、主要参考文献、

高密度聚乙烯合成工艺

徐宝成 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了高密度聚乙烯的合成工艺,包括气相法和淤浆法合成工艺,重点介绍了淤浆法高密度聚乙烯合成工艺的工艺流程、工艺控制技术、产品质量控制、关键设备、装置仪表及自动控制,最后介绍了装置安全与消防。

本书适合于从事高密度聚乙烯生产相关的工作人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

高密度聚乙烯合成工艺/徐宝成编著. —北京:
石油工业出版社, 2017. 10
ISBN 978-7-5183-2075-2

I. ①高… II. ①徐… III. ①高密度聚乙烯—合成
IV. ①TQ325.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 216786 号

出版发行:石油工业出版社

(北京市朝阳区安华里2区1号楼 100011)

网 址:www.petropub.com

编辑部:(010)64243803 图书营销中心:(010)64523633

经 销:全国新华书店

印 刷:北京中石油彩色印刷有限责任公司

2017年10月第1版 2017年10月第1次印刷

787毫米×1092毫米 开本:1/16 印张:20

字数:512千字

定价:70.00元

(如发现印装质量问题,我社图书营销中心负责调换)

版权所有,翻印必究



前 言

积 30 年从事聚烯烃生产、技术管理工作的经验,花费了近 10 年的时间,整理从事高密度聚乙烯生产与技术管理的工作记录和技术总结,终于完成了《高密度聚乙烯合成工艺》这本书的撰写。

笔者从事聚烯烃生产、技术管理工作近 30 年,先后在大庆石化公司的 LDPE、HDPE、LLDPE、PP、ABS 等装置从事生产与技术管理工作。在退休告别此项工作 6 年后,编著了《高密度聚乙烯合成工艺》。这是继我编著《线型低密度聚乙烯合成工艺》之后,又一部关于聚烯烃合成工艺技术的详细论述。愿此书能为我国今后的高密度聚乙烯及聚烯烃工业的发展和技术开发提供有益的帮助。

本书第一章概括地介绍了高压法、中压法、低压法、气相法聚乙烯的生产工艺,重点介绍了齐格勒-纳塔催化剂引发聚合浆液法聚乙烯的生产工艺、合成的机理,对合成工艺配套的催化剂制备技术和催化剂组成作了较为详细的说明;同时对 HDPE 的物理、化学性能及后加工制品的工艺和共混改性作了介绍。

第二章以美国联合碳化物公司(UCC)的全密度 PE 装置生产工艺为例,详细介绍了全密度聚乙烯装置生产操作、工艺流程和催化剂制备技术以及生产过程的操作控制,阐述了主要工艺变量控制和辅助变量控制以及它们之间的相互影响的函数关系及调整方法,并在此基础上应用动力学模型,进一步地阐述了产品质量控制和产品牌号控制的技术。

第三章详细介绍了淤浆法高密度聚乙烯工艺生产、工艺流程和配套的公用工程及辅助工艺设施。

第四章对齐格勒-纳塔高效催化剂体系下 HDPE 的生产,给出了标准的操作条件、具体的工艺参数、原材料的规格指标、辅助原材料的技术要求和原材料消耗,这些介绍对设计部门和规划管理部门有一定的参考价值。

第五章是对齐格勒-纳塔高效催化剂下生产 HDPE 的经验总结,用大量的文字介绍了 HDPE 熔体流动速率、产品分子量分布、产品密度控制、生产率控制、产品质量控制方法与原理,并给出了操作曲线,举例说明了齐格勒-纳塔高效催化剂体系下生产 HDPE 的实践。

第六章介绍了淤浆法 HDPE 生产工艺的主要生产设备。

第七章介绍了淤浆法 HDPE 生产工艺的主要控制回路和控制仪表,并对工艺过程的主要连锁控制回路作了简要说明,以便有关设计部门参考。

第八章详细地论述了淤浆法 HDPE 装置的火灾危险性。介绍了原材料的易

燃、易爆、易蒸发、易产生静电、易受热膨胀、易流动扩散、易突沸的特性,分析了装置火灾爆炸事故的原因,提出了预防火灾爆炸事故的措施和对化学危险物品的安全管理措施;同时对工业毒物及毒害的预防作了说明,并对装置的三废管理和处理进行了说明,根据其危险性和有关的石油化工设计规范,阐述了设计和生产操作过程及装置环保管理应注意的问题,介绍了一些事故案例。

由于水平有限,相关的理论研究有局限性,书中难免有不足之处,恳请读者提出宝贵意见。

徐宝成

2017年9月于大庆

目 录

第一章 高密度聚乙烯概述	1
第一节 聚乙烯生产方法	1
第二节 聚乙烯催化剂	6
第三节 高密度聚乙烯的性能	12
第四节 聚乙烯的加工与应用	18
第二章 气相法高密度聚乙烯合成工艺	24
第一节 工艺特点、原理及流程	24
第二节 生产装置操作	44
第三节 原料指标和工艺指标	76
第三章 淤浆法高密度聚乙烯合成工艺	88
第一节 概述	88
第二节 催化剂制备	88
第三节 乙烯的聚合	92
第四节 浆液分离和聚合物干燥	96
第五节 聚乙烯粉末的混炼与造粒	98
第六节 颗粒掺混与包装	102
第七节 己烷溶剂回收和低聚物处理	103
第八节 公用工程和工艺辅助设施	107
第四章 淤浆法高密度聚乙烯工艺控制技术	110
第一节 生产装置工艺技术指标	110
第二节 主要工艺控制指标及操作条件	121
第三节 装置各单元标准操作条件	131
第四节 聚合系统标准操作条件	138
第五节 工艺计算基础	142
第六节 聚合反应工艺参数的检测与控制	147
第五章 淤浆法高密度聚乙烯产品质量控制	152
第一节 质量控制概述	152
第二节 基本特性和工艺参数的相互关系	156
第三节 工艺运行参数控制	165
第四节 后处理工序的工艺控制	168
第五节 溶剂回收工序的工艺控制	189
第六章 淤浆法高密度聚乙烯装置关键设备	193
第一节 概述	193

第二节	聚合釜	194
第三节	离心机	201
第四节	回转式干燥机	205
第五节	脉冲式袋式过滤器	212
第六节	混炼机	214
第七节	造粒机	220
第七章	淤浆法高密度聚乙烯装置仪表及自动控制	224
第一节	概述	224
第二节	DCS 系统	227
第三节	装置主要控制系统及逻辑控制	234
第四节	装置联锁保护系统	262
第五节	造粒系统联锁	273
第八章	高密度聚乙烯装置的安全与消防	279
第一节	火灾危险性分析	279
第二节	粉尘爆炸及预防	283
第三节	装置的消防保护	286
第四节	职业健康保护与工业卫生	290
第五节	装置污染物排放和环境保护	299
第六节	典型事故案例	303
参考文献		313

第一章 高密度聚乙烯概述

聚乙烯(PE)有多种分类方法,主要按密度不同有如下分类:(1)高密度聚乙烯,是不透明的白色粉末,造粒后为乳白色颗粒,分子为线型结构,很少有支化现象,是较典型的结晶高聚物。其力学性能均优于低密度聚乙烯,熔点比低密度聚乙烯高,约 $126 \sim 236^{\circ}\text{C}$,其脆化温度比低密度聚乙烯低,约 $-140 \sim -100^{\circ}\text{C}$ 。(2)低密度聚乙烯,是无色、半透明颗粒,分子中有长支链,分子间排列不紧密。(3)线型低密度聚乙烯,分子中一般只有短支链存在,力学性能介于高密度和低密度聚乙烯之间,熔点比普通低密度聚乙烯高 15°C ,耐低温性能也比低密度聚乙烯好,耐环境应力开裂性比普通低密度聚乙烯高数十倍。此外,聚乙烯按生产方法不同可分为低压法聚乙烯、中压法聚乙烯和高压法聚乙烯(表1-1)。

表1-1 聚乙烯按生产方法分类和支链的分布

类 型	生产压力 MPa	产 品	支链数,个/1000个C原子		
			甲基	乙烯基	亚乙烯基
低压法聚乙烯	<2	高密度聚乙烯,也有线型低密度聚乙烯	7	0.4	0.3
中压法聚乙烯	10~100	高密度聚乙烯	≤ 2	1.8	
高压法聚乙烯	100~300	低密度聚乙烯	20		0.3

高密度聚乙烯,英文名称为“High Density Polyethylene”,简称HDPE。它的相对密度为 $0.941 \sim 0.965$ 。HDPE是一种结晶度高、非极性的热塑性树脂。高密度聚乙烯用低压法生产,因此又称为低压聚乙烯。生产方式有液相法和气相法两种,液相法又包括了溶液法和淤浆法。

第一节 聚乙烯生产方法

聚乙烯生产过程都是由乙烯单体、 α -烯烃单体、催化剂体系(可能不止一种化合物)和各种类型的烃类稀释剂参与的放热反应。氢气和一些催化剂用来控制分子量。淤浆反应器一般为搅拌釜或是一种更常用的大型环形反应器,在其中料浆可以循环搅拌。当乙烯、共聚单体(根据需要)和催化剂一接触,就会形成聚乙烯颗粒。除去稀释剂后,聚乙烯颗粒或粉粒被干燥并按剂量加入添加剂,就生产出粒料。带有双螺杆挤出机、配套大型反应器的现代化生产线,每小时可生产 $15 \sim 20\text{t}$ 的颗粒产品。

聚乙烯的生产方法分为高压法、低压法、中压法三种。高压法用来生产低密度聚乙烯,这种方法开发得早,用此法生产的聚乙烯至今约占聚乙烯总产量的 $1/3$,但随着生产技术和催化剂的发展,其增长速度已大大落后于低压法。低压法就其实施方法来说,有淤浆法、溶液法和气相法。淤浆法主要用于生产高密度聚乙烯,而溶液法和气相法不仅可以生产高密度聚乙烯,还可通过加共聚单体共聚,生产中、低密度聚乙烯,也称为线型低密度聚乙烯。近年来,各种低压法工艺发展很快。中压法仅飞利浦公司至今仍在采用,生产的主要是高密度聚乙烯。本书简要介绍气相法,重点介绍淤浆法,溶液法可参见《线型低密度聚乙烯合成工艺》(徐宝成,石

油工业出版社,2010)。

一、高压法

高压法,又称高压游离基法,是指乙烯气体以游离基聚合生成高分子聚合物的方法。聚合工艺过程高温、高压,并产生大量聚合热。工艺过程对设备要求高,乙烯在 25℃ 下的聚合热为 106kJ/mol。可想而知,如果不把聚合热去除,聚合 1% (摩尔分数) 的乙烯,对于一个万吨级生产量的合成反应器,温度将会升高 12 ~ 13℃。

此法的基本步骤包括原料进料、过氧化物(引发剂)配制、压缩聚合、高低压循环气冷却和净化、造粒、颗粒输送、料仓储存和产品包装。现以 Basell 公司 LUPOTECHT 管式法反应器专利技术为例,工艺流程简述如下。

德国 Basell 公司 LUPOTECHT 管式法反应器专利技术,是以乙烯为主要原料,醋酸乙烯(VA)为共聚单体,以过氧化物或氧气为引发剂,丙烯和丙醛为分子量调节剂,该技术采用乙烯单点进料,过氧化物由四点注入脉冲式反应器。

整个装置由原料储存、压缩、聚合、挤压造粒、热水、高低压循环气处理、引发剂配制注入、VA 精制及回收、液压油、阀门试验站、冷冻站、产品混合、包装及储存等单元组成。

聚合过程单程转化率:35%。

产品密度:0.915 ~ 0.935g/cm³。

产品的熔体流动速率:0.15 ~ 50g/10min。

年生产能力:(6 ~ 20) × 10⁴t/年聚乙烯(颗粒)树脂。

年操作时数:8000h。

占地面积:由装置的生产能力决定。

该专利技术有如下特点:

- (1) 产品范围宽,应用范围广。
- (2) 产品牌号切换时间短,过渡料少。
- (3) 原料消耗低,副产品少,利用反应热产蒸汽,公用工程消耗少。
- (4) 高压循环气系统带有自清洗、脱蜡系统。
- (5) 单程转化率高。

(6) 生产过程自动化控制:装置采用分散控制系统 DCS、装置紧急停车联锁 ESD 功能,由专用的硬接线反应器停车逻辑控制系统 RSD 和主要用于脱气工段的冗余的可编程逻辑控制系统 PSD 实现。同时,PSD 也实现与装置 ESD 有关的事件顺序记录 SOE 和 DCS 进行数据通信功能,控制器与 DCS 信号传输采用硬接线完成。

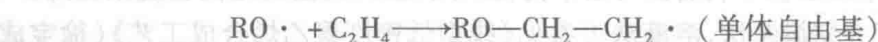
生产工艺过程:聚合单体(乙烯、醋酸乙烯)在超高压(300MPa)、高温(270 ~ 310℃)条件下,在引发剂过氧化物的作用下,发生游离基聚合反应,反应的引发温度为 150 ~ 165℃。由于聚合反应是在管式反应器中进行的,因此该聚合反应又称为高压管式反应。整个反应经历如下 4 个过程:

(1) 链引发。

① 引发剂分解,形成初级自由基,是吸热反应。



② 初级自由基与单体加成,形成单体自由基,放热。

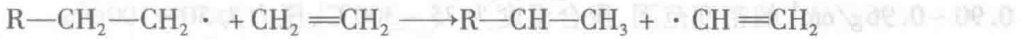


(2) 链增长。



(3) 链转移。

向单体转移：



向大分子转移：



分子内部转移：

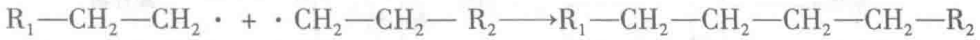


向杂质转移：

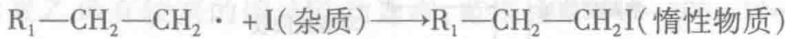
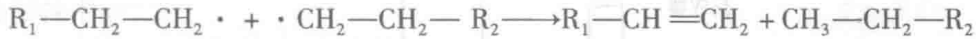


(4) 链终止。

偶合：



歧化：



游离基反应具有如下特点：游离基聚合寿命很短，所以要在高压条件下进行，使游离基碰撞距离变短，碰撞概率变大。

工艺流程简图见图 1-1。

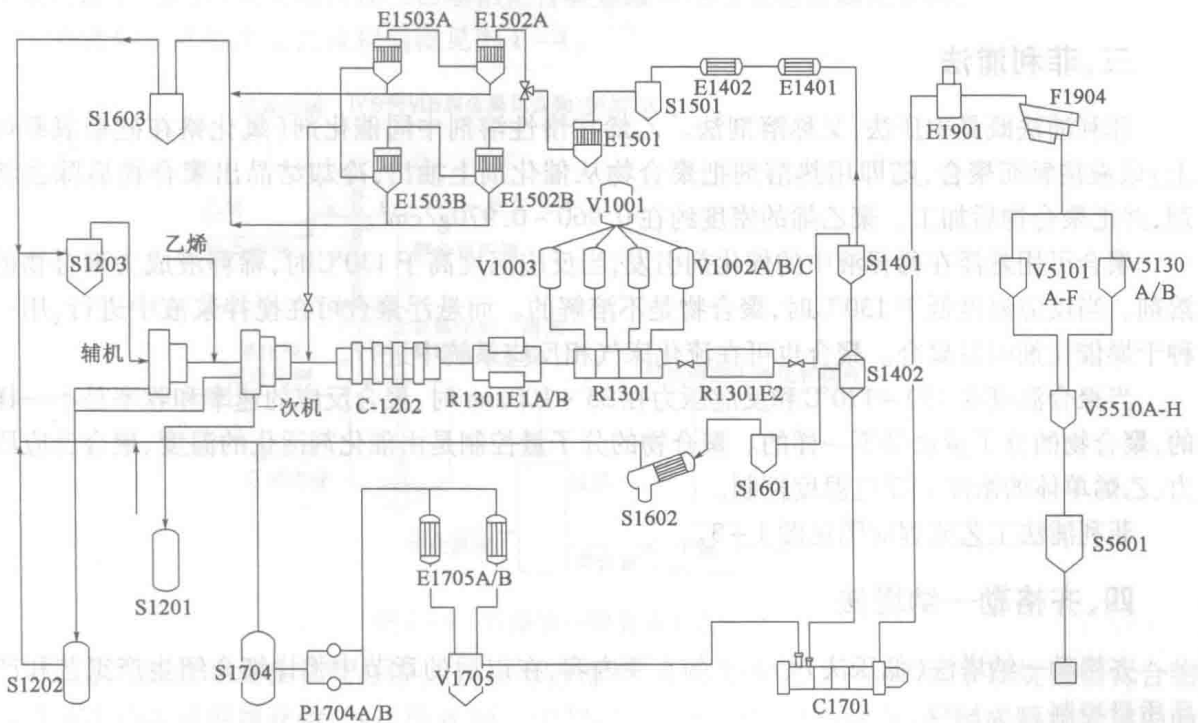


图 1-1 Basell 公司 LUPOTECHT 管式法 LDPE 专利技术工艺流程简图

二、美孚石油公司法

美孚石油公司法(印第安纳法)又称中压法,虽然成功地进行了工业化,并取得了专利权,但在工业上运转的装置不多。专利例证指出:过氧化铝载体浸渍了8%氧化钼(MoO_3),以氢处理活化,然后用还原剂如氢化钙来促进催化剂活化激发。用这种催化剂制造的聚乙烯具有 $0.90 \sim 0.96\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度范围,聚合温度为 $75 \sim 300^\circ\text{C}$,压力为 $30 \sim 100\text{atm}$ 。

这种溶液聚合法可在固定反应器和浆液反应器中进行,后者可为搅拌式或者移动式。在固定反应器中,乙烯可从上或从下加入溶液中;浆液反应可采用管式反应器或带搅拌的高压釜。悬浮聚合是在溶剂中实施,悬浮聚合流程简图见图1-2。

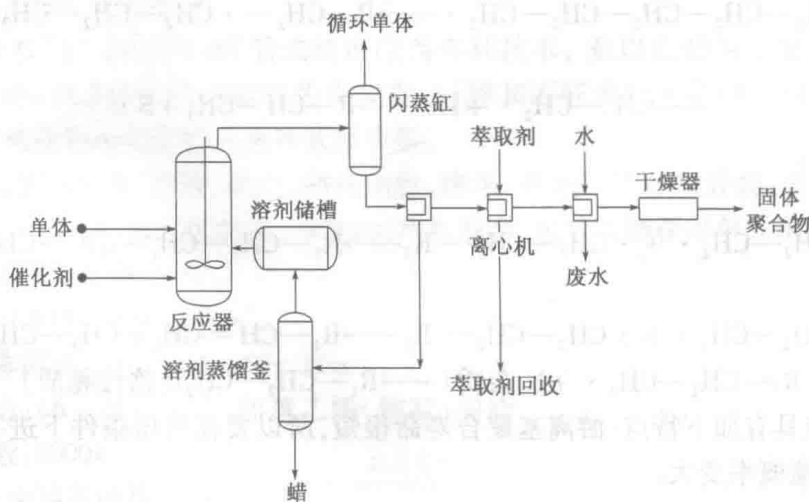


图1-2 美孚石油公司法聚乙烯工艺流程简图

三、菲利浦法

菲利浦法既是中压法,又称溶剂法。乙烯在惰性溶剂中同催化剂(氧化铬在硅铝氧载体上)浆液接触而聚合,随即用热溶剂把聚合物从催化剂上抽出,冷却结晶出聚合物后除去溶剂,并把聚合物后加工。聚乙烯的密度约在 $0.960 \sim 0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 。

聚合可用悬浮在稀释液中的催化剂引发,当反应温度高于 130°C 时,稀释液成为聚合物的溶剂。当反应温度低于 130°C 时,聚合物是不溶解的。而悬浮聚合可在搅拌浆液中进行,用一种干燥催化剂引发聚合。聚合也可在流化床气相反应系统中进行。

当聚合温度在 $130 \sim 170^\circ\text{C}$ 和反应压力在 $35 \sim 100\text{atm}$ 时,聚合反应的速率和收率是不一样的,聚合物的分子量也是不一样的。聚合物的分子量控制是由催化剂活化的温度、聚合反应压力、乙烯单体的浓度和反应温度控制。

菲利浦法工艺流程简图见图1-3。

四、齐格勒—纳塔法

齐格勒—纳塔法(低压法)是本书的主要内容,在以后的章节中将详细介绍生产工艺和产品质量控制。

此法的步骤为:(1)催化剂配制;(2)常压、低于 100°C 下聚合;(3)聚合物提纯;(4)加工包装。该法最早采用醇处理粗聚乙烯,又称脱灰或脱杂工序,即处理掉残余的催化剂组分。随着

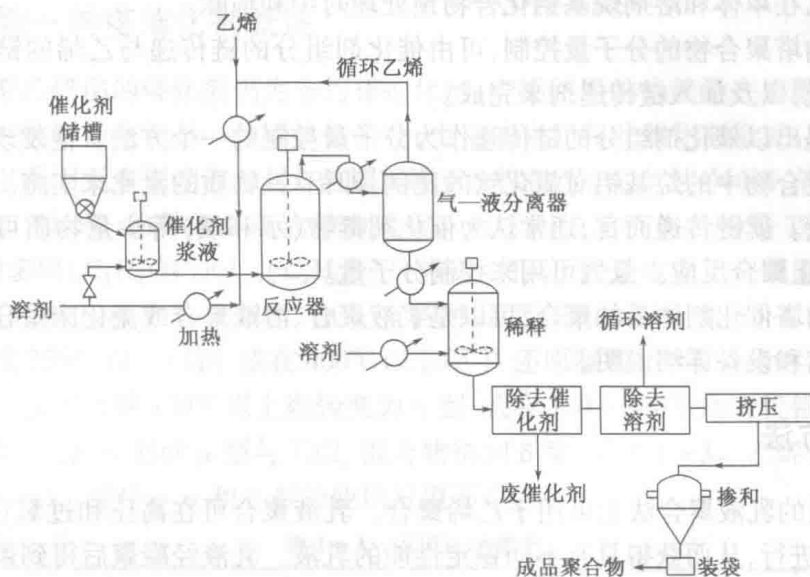


图 1-3 菲利浦法工艺流程简图

高效催化剂的开发和使用,已省去了该工序,这对于除去催化剂残渣是个十分有效而且是最便宜的方法和技术。

此法生产的聚乙烯有较宽的熔体流动速率,范围在 $0.01 \sim 100\text{g}/10\text{min}$, 密度范围在 $0.940 \sim 0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 。

此法所用的主催化剂体系是过渡金属化合物,带烷基的金属化合物为助催化剂,二者合起来构成了齐格勒—纳塔催化剂体系。三氯化钛或四氯化钛是最广泛采用的催化剂,乙基和异丁基铝的氢化物和氯化物以及三乙基铝化合物是最常用的烷基金属化合物。

齐格勒—纳塔法工艺流程简图见图 1-4。

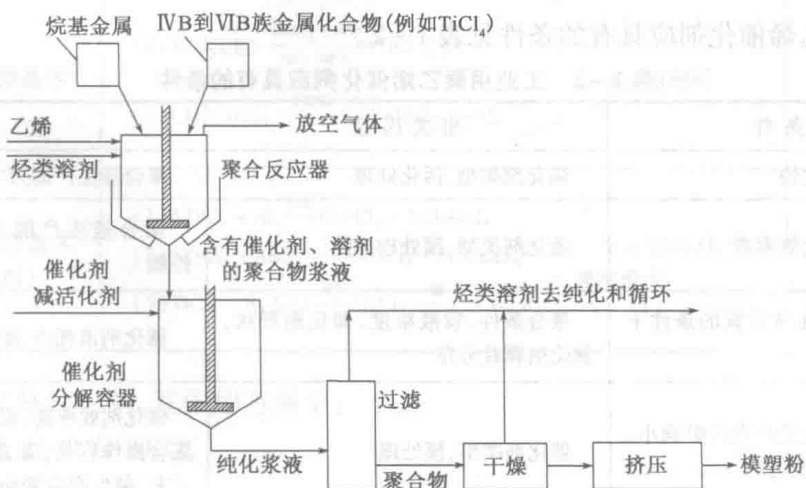


图 1-4 齐格勒—纳塔法工艺流程简图

三氯化钛存在着四种结晶体, α 、 γ 、 δ 型呈紫色, β 型呈棕色。在 100°C 下以烷基铝化合物在溶液中还原成四氯化钛,可获得 β 型。通常将这些组分快速地混合,配制成颗粒很细的悬浮液,用于乙烯的聚合。

含有活性氢原子的化合物是催化剂的毒物,含硫化合物比含氧化合物更强烈地抑制聚合,

这些毒物通常已在单体和溶剂烷基铝化合物预处理时中和消除。

齐格勒-纳塔聚合物的分子量控制,可由催化剂组分的链传递与乙烯的链传递和形成氢化金属的热终止,以及加入链传递剂来完成。

齐格勒曾提出以催化剂组分的链传递作为分子量控制的一个方法。他发现可以通过细致地调节催化剂混合物中的烷基铝对氯化钛的比例,即铝/钛物质的量比来实施。降低反应温度也可增加分子量。就链传递而言,通常认为催化剂毒物(水和氧)等少量物质可降低聚乙烯的分子量,甚至终止聚合反应。氢气可用来控制分子量。

齐格勒-纳塔催化剂体系的聚合,可以是浆液聚合、溶液聚合或流化床聚合。将在以后的各章节中就工艺和设备详细说明。

五、其他方法

以水为介质的乳液聚合法也可用于乙烯聚合。乳液聚合可在高压和过氧化物(如过二硫酸盐)的存在下进行,从而获得具有不同稳定性能的乳液。乳液经凝聚后得到聚合物。

乙烯的乳液聚合与其他乙烯基单体的乳液聚合不同,其聚合物生成速率与乳化剂浓度和粒子数成反比,聚合物分子量随粒子增大而增加,同时聚合物内包含有被结合的乳化剂,其浓度与粒子的直径成反比。这些特性可以认为是由于聚合物基团和吸附在聚合物粒子表面上的乳化剂之间的传递反应所引起的。

穿透辐射,特别是 γ 射线、X射线和中子可使乙烯聚合成高结晶度的产物。无声放电也有同样效果。这些方法的优点是聚合物中无催化剂残渣;而缺点是引发聚合的辐射效率是低的,且有链断裂和交联反应的可能性。近十年又有 ^{60}Co 、 γ -辐射诱发乙烯聚合法的报道。

第二节 聚乙烯催化剂

工业用聚乙烯催化剂应具有的条件见表1-2。

表1-2 工业用聚乙烯催化剂应具有的条件

必要条件	相关因素	效果
活性大、反应速度快	催化剂类型、活化处理	聚合釜生产能力大
活性变化小、催化效率高	催化剂类型、预处理活性	聚合釜生产能力大,聚合浓度易控制
浆液浓度大、能在最适宜的条件下操作	聚合条件、浆液浓度、催化剂形状、催化剂颗粒分布	催化剂消耗小,除去催化剂容易
易于调节分子量、受杂质的影响小、从聚合物中易除去催化剂	催化剂类型、预处理	催化剂效率高,聚合物表观密度大;聚合操作容易;省去了废催化剂脱出工艺,使生产装置动力消耗降低
聚合釜无黏壁现象	催化剂类型、聚合条件	容易变更产品牌号
质量变动小,催化剂成本低	催化剂类型,催化剂制造方法,生产规模,催化剂单价,聚合液配制时的浓度比,加入的第三组分	原料精制量用小,聚合操作容易,后处理容易,散热效果好,可间歇生产,产品质量变动小,生产成本低

一、齐格勒—纳塔催化剂概述

现今生产聚乙烯用的催化剂仍为非均相催化剂,广泛使用的依然是齐格勒—纳塔催化剂。传统的齐格勒—纳塔催化剂是一种固体络合物,由主催化剂和助催化剂组成。

主催化剂以采用元素周期表中IVB至VIII族正电性极强(电负性小于1.7)离子半径小的过渡金属。例如,钛、钒、铬等的卤化物较为适宜。最常用的无机化合物是TiCl₄、TiBr₄、VOCl₃等,有机化合物多以(C₃H₇O)TiCl₃、(C₄H₉O)Ti常见。TiCl₄仅是主催化剂的原始原料,真正的主催化剂为TiCl₄的还原产物TiCl₃。TiCl₃有四种晶型,即α、β、γ和δ。α型是将TiCl₄在500℃用氢、或在250℃以上用铝、或在400℃以上用Ti还原制得,若将所述的各法还原温度降低则得到β型。β型加热150℃以上则转变为γ型,或在150~200℃用有机铝还原TiCl₄也可制得γ型。研磨α型、γ型或α型与TiCl₃混合物得到δ型,见表1-3。乙烯低压下聚合应用较多的为β型TiCl₃,而对α、γ和δ型的使用报道不多。

表1-3 TiCl₃的晶型

晶型	颜色与晶型	制备方法	作用	备注
α	紫色(六面晶体)	(1) $2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} 2\text{TiCl}_3 + 2\text{HCl}$ (2) $3\text{TiCl}_4 + \text{Ti} \xrightarrow{>400^\circ\text{C}} 4\text{TiCl}_3$	对于丙烯聚合的等规指数为80%~90%	还原和活化是影响活性的主要因素
β	褐色(TiCl ₃ 的线型聚合物)	(1) $2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{还原}]{\text{放电}} 2\text{TiCl}_3 + 2\text{HCl}$ (2) $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3 \longrightarrow \text{TiCl}_3 + \text{Et}_3\text{AlCl}$ $\text{Et} \cdot \text{或} \text{TiCl}_4 + \text{Et}_2\text{AlCl} \longrightarrow \text{TiCl}_3 + \text{EtAlCl}_2 + \text{Et} \cdot$ (3) $\text{CH}_3 + \text{TiCl}_3 \xrightarrow[\text{分解}]{\text{在烃中}} \text{TiCl}_3 + \text{CH}_3 \cdot$	提高聚合物的表观密度。8atm、85℃下表观密度为0.3~0.35g/cm ³	反应温度用H ₂ /C分子比控制。Al/Ti比是影响活性的主要因素
γ	紫色(立方晶体)	(1) $\text{TiCl}_3(\beta) \xrightarrow[2-3\text{h}]{200-300^\circ\text{C}} \text{TiCl}_3(\gamma)$ (2) $\text{CH} \cdot \text{TiCl}_3 \xrightarrow{\text{无溶剂下分解}} \text{TiCl}_3 + \text{CH}_3 \cdot$	与α型相同	
δ	紫色(部分晶体不规则)	(1) $3\text{TiCl}_4 + \text{Al} \xrightarrow{\text{研磨}} 3\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$ (2) $3\text{TiCl}_3 + \text{AlCl}_3 \longrightarrow 3\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$ (3) $\text{TiCl}_4 + \text{R}_2\text{AlCl} \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{TiCl}_3 \xrightarrow[\text{TiCl}_4]{\text{醚}} \text{TiCl}_3(\delta)$	与α型相同,聚合速度最大	研磨条件与后处理是影响活性的主要因素

助催化剂又称活化剂,其作用有两个:

- (1) 将TiCl₄还原为TiCl₃;
- (2) 活化TiCl₃。

助催化剂一般为元素周期表中IA至IIIA族中某些电性极强、电负性小于1.5、离子半径很小的金属有机化合物,一般只采用铝的有机化合物,主要是烷基铝或是铝的卤化物,如三乙基铝(AlEt₃)、三异丁基铝[Al(i-C₄H₉)₃]、一氯二乙基铝[Al(C₂H₅)₂Cl]等。它们具有很强的还原能力和生成络合物的能力,它与TiCl₄作用时首先将TiCl₄还原为TiCl₃,然后再与TiCl₃作用生成具有催化活性的络合物。

二、常规催化剂

齐格勒—纳塔常规催化剂的效率较低,一般情况下不超过 $18 \times 10^4 \text{gPE/gTi}$ 。工业上使用的大致有下列三种情况:

(1) $\text{TiCl}_3-\text{R}_3\text{Al}$ (用 Al 为还原剂,制得的 TiCl_3 为含 AlCl_3 的共晶物)或 R_2AlCl —第三组分。有些厂家采用这种体系。

(2) $\text{TiCl}_3-\text{R}_3\text{Al}$ [用 R_3Al 、 R_2AlCl 或 $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (倍半物)为还原剂]或 R_2AlCl —第三组分。在德国、英国、法国、美国采用此法的较多。

(3) $\text{TiCl}_3-\text{RAlCl}_2$ (用钛等金属、氢、有机铝为还原剂)或 $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ —第三组分。对此种方法,加入的第三组分的种类,加入量、加入的次序和预处理条件是影响活性的主要因素。

三、高效催化剂

高效催化剂是 20 世纪 60 年代后期发展起来的新型催化剂,到 70 年代中期,催化剂的活性达到 $5 \times 10^4 \text{gPE/gTi}$ 以上,有的高达 $60 \times 10^4 \text{gPE/gTi}$ 以上。例如,法国索尔维(Solvay)公司用 R_2AlCl 还原 TiCl_4 ,生成的 TiCl_3 用异戊醚、 TiCl_4 处理即得比表面积为 $150 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ 的多孔性催化剂,活性可达 $2 \times 10^4 \text{g}$ 聚合物/g 催化剂。蒙特埃迪生与三井油化于 1976 年共同研制出由烷基镁氯化物与三卤化钛组成的高效催化剂,其活性高达 $30 \times 10^4 \text{g}$ 聚合物/gTi,催化剂的比表面积提高到 $321 \text{m}^2/\text{g}$,聚乙烯的表观密度达到 0.35。我国北京化工研究院成功研制开发了 J1C 反应法催化剂,采用无水 MgCl_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{Al}i\text{Bu}_3$ 和 TiCl_4 为原料,制备过程分为醇合、酯化、载钛三个步骤制得的高效催化剂,比表面积在 $208 \text{m}^2/\text{g}$,活性在 $(20 \sim 50) \times 10^4 \text{g}$ 聚合物/gTi。高效催化剂类型参见表 1-4。

表 1-4 高效催化剂的类型

工艺类别	生产方法或厂家	催化剂类型	效率, 10^4gPE/g 过渡金属
溶剂聚合	斯塔米卡邦(或 DSM)	$\text{TiX}_n-\text{AlR}_3$ —有机镁	5 ~ 12.5
气相聚合	联合碳化物	有机铬— $\text{AlR}_3-\text{SiO}_2$ (或分子筛)	5 ~ 60
淤浆聚合	索尔维	$\text{TiX}_n-\text{AlR}_3-\text{MgO}$ (或其他镁盐)	5 ~ 60
	蒙特埃迪生	$\text{TiX}_n-\text{AlR}_3-\text{MgCl}_2$ (或其他镁盐)	15 ~ 30
	三井油化	$\text{TiX}_n-\text{AlR}_3-\text{MgCO}_3$ (或其他镁盐)—ROH	5 ~ 60
	赫希斯特	$\text{TiX}_n-\text{AlR}_3 + \text{Mg}(\text{RO})_2$ (或其他镁盐)[$\text{Ti}(\text{RO})_4$]	2 ~ 60
	旭化成	TiX_n —特种有机铝—有机硅	5 ~ 50
	互科尔	TiX_n —有机硅— AlCl_3 —载体	5 ~ 50
	菲利普(新淤浆)	$\text{CrO}_3-\text{SiO}_2$ —第三组分(如 Et_3Al)	10 ~ 50
三菱化成(新淤浆)	$\text{CrO}_3 +$ 有机硅, 铝 + Al_2O_3 (或 SiO_2)	10 ~ 50	

高效催化剂的使用大大简化了聚乙烯的生产流程,节省了聚合物脱灰工序,缩小了设备尺寸,减少了投资费用,提高了生产能力,降低了生产成本和免去了废催化剂的处理。

四、催化剂载体

在上述 Al—Ti 非均相催化体系中加入第三或第四组分对提高催化活性、聚合物的密度、

改进聚合物的质量和提高生产能力等方面起着决定性的作用。工业上用的第三组分都未公开发表,但以专利报道可归纳为:

- (1) 金属氧化物,如 MgO 、 CaO 、 Si 、 Al_2O_3 等。
- (2) 金属的氢氧化物,如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等。
- (3) 金属的羟基卤化物,如 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ 等。
- (4) 金属卤化物,如 MgCl_2 、 FeCl_3 、 CoCl_2 等。
- (5) 金属的其他无机盐,如 MgCO_3 、 MgSO_4 、 Ca_2SO_4 等。
- (6) 金属的有机酸盐,如 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ 。
- (7) 金属的其他有机化合物,如 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2$ 、 $\text{Mg}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CH}]_2$ 等。
- (8) 还有的采用一些聚合物粉料,如低压聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚乙烯醇、聚酰胺等。

比较以上各类第三组分,其规律性可大体概括如下:

- (1) 金属的价态以 2 价为好。
- (2) 各种金属的化合物中,以镁的化合物为好。
- (3) 各种镁的无机化合物中,以镁的含氯化合物为好,如 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 。其中 MgCl_2 原料易得,而且活性很高,因此应用较广,唯其中含氯量较大,使所得聚乙烯含有轻微的酸性。
- (4) 各种含镁的有机化合物中各有一定的优越性。镁的醇化物如乙氧基镁 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,因分子中不含氯,用它作载体催化剂没有腐蚀性,可在较低的压力下聚合。还有一些其他的含镁有机化合物,用它们制得的载体催化剂分别具有催化效率高、所得聚乙烯熔体流动速率高和聚乙烯的表观密度高等优点,但它们的合成工艺较为繁杂。

(5) 采用聚合物粉末作载体,聚合产品中灰分可进一步降低,但其催化效率不高,作单一载体不适宜。

载体是高效催化剂的核心,正在不断发展,选择性能良好的无机物或有机物作载体,以提高载于其上的过渡金属的催化活性,是高效催化剂新工艺发展方面的一个重要课题。

五、茂金属催化剂

茂金属(也称金属茂)催化剂,即环戊二烯基金属络合物催化剂,是当前国际上的研究热点。这类单中心催化剂具有极高的催化活性,克服了传统多相催化剂所产生的聚烯烃产物分子量分布宽和结构难以调控的缺点,所得到的高分子产物分子量分布狭窄,组成分布均匀,并能有效地进行立体控制聚合;还可以实现一些用多相催化剂难以实现的聚合反应,在高效催化聚合和共聚合以及光学活性聚合方面表现出了优异的性能。这主要是因为茂金属催化剂中心金属、配体可在很大的范围内调控,从而影响中心金属周围的电荷密度和配位空间环境,使聚合反应的活性和选择性得到控制。以聚丙烯为例,可以立体选择性地分别制出无规、等规、半等规、间规、嵌段等一系列品种。因此,茂金属催化剂的研究和应用,使聚烯烃分子结构、性能、品质和应用领域发生了显著的变化,突破了传统聚合物结构与性能关系的准则。

1. 茂金属催化剂的特点

茂金属催化剂与传统的齐格勒—纳塔催化剂比较具有如下特点。

(1) 极高的催化活性。

含 1g 锆的均相茂金属催化剂能够催化得到 100t 聚乙烯。由于有如此高的活性,催化剂

允许保留在聚烯烃产品中。烯烃的插入时间约为 1~5s,与生物酶催化反应相当。此外,茂金属催化剂对丙烯聚合的催化活性也较高。

茂金属催化剂与齐格勒—纳塔高效催化剂的活性比较见表 1-5。

表 1-5 已工业化的茂金属催化剂与齐格勒—纳塔高效催化剂的活性比较

聚物品种	茂金属催化剂 kgPE/(g 催化剂·h)	齐格勒—纳塔高效催化剂 kgPE/(g 催化剂·h)	聚合工艺
HDPE(高密度聚乙烯)	160	40	浆液法
LLDPE(线型低密度聚乙烯)	200	60	溶液法
iPP(等规聚乙烯)	180	25	本体法

(2)活性中心单一,聚合产品具有很好的均一性。

茂金属催化剂催化烯烃聚合所得聚合物分子量分布相对较窄,共聚单体在聚合物主链中分布均匀。它的均匀性无疑使人们可以开发出性能更加优异的聚烯烃产品,但是较窄的分子量分布使聚烯烃树脂的加工性变差。

(3)具有优异的催化共聚能力。

茂金属催化剂能使大多数共聚单体与乙烯共聚,可以获得许多新型聚烯烃材料,除常见的 α -烯烃单体外,一些空间位阻较大的单体和一些双环或多环烯烃单体也有实例报道,如苯乙烯等。

(4)具有可控性。

在进行烯烃单体聚合时,使用不同立体结构的茂金属催化剂,可以得到各种立规结构的聚合物(如等规、间规和无规聚丙烯等)。另外,通过改变催化剂的结构或聚合条件也可以控制聚合物的分子量、分子量分布、共聚单体含量、侧链支化度、密度、熔点以及结晶度等参数。采用茂金属催化剂催化烯烃聚合所得的产品中常含有末端乙烯基,其数量可控,也可用双烯烃共聚来获取。利用这种末端乙烯基可进行后聚合接枝共聚,使产品功能化,有助于改进树脂的湿润性、可镀性、可涂饰性、黏着性以及相容性等。

2. 茂金属催化剂的结构特点

茂金属催化剂是由过渡金属与环状不饱和结构组成。常用的过渡金属有锆(Zr)、铪(Hf)、钛(Ti)等,环状不饱和结构通常指环戊二烯(茱环、茛环)及其衍生物。茂金属催化剂按其结构可以分为普通茂金属结构、桥链茂金属结构和限定几何型茂金属结构。普通茂金属结构催化剂是由两个环戊二烯基(或茱基、茛基)或其衍生物夹持过渡金属的烷基化合物或卤化物,其结构如图 1-5 所示。

Cp_2MCl_2 最为常见(Cp 为环戊二烯基, M 为Ti、Zr、Hf),其中尤以 Cp_2ZrCl_2 最为常用。在 Cp_2ZrCl_2 中,由于金属原子上存在两Zr与Cl间的 σ 键,金属原子与两个茂环中心存在一个约 140° 的键角 θ ,两个茂环平面并非平行,而是存在一个约 40° 的平面角,整个催化剂分子呈 C_{2v} 对称(即两个茂环、两个氯原子各自都以过渡原子Zr为中心对称分布)。在此结构基础上人们通过变化取代基及中心金属原子合成了一系列的催化剂。

目前工业生产中所采用的茂金属催化剂结构都比较复杂,多为桥链或限定几何型配位体结构,因为这两种结构可以提供更高的聚合速度及共聚反应性。桥链结构是在普通结构的基础上,用桥链连接两个环结构,以防止结构发生旋转,其结构如图 1-6 所示。