

○ 徐宝成 编著

线型低密度聚乙烯

XIANXING DIMIDU
JUYIXI HECHENG GONGYI

合成工艺



石油工业出版社

线型低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

本书以美国联合碳化物公司 (UCC) 的线型低密度聚乙烯 (LLDPE) 生产工艺为例, 详细介绍了 LLDPE 生产工艺流程和催化剂制备技术以及生产过程的~~操作控制~~, 还简要介绍了溶液法和其他 LLDPE 合成工艺技术。

本书可供与 LLDPE 生产相关的工程技术人员、操作人员使用, 也可供高等院校有关专业的教师和学生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

线型低密度聚乙烯合成工艺 / 徐宝成编著 .
北京: 石油工业出版社, 2010.4
ISBN 978-7-5021-5902-3

- I. 线…
- II. 徐…
- III. 低密度聚乙烯—生产工艺
- IV. TQ325.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 164101 号

出版发行: 石油工业出版社
(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)
网 址: www.petropub.com.cn
编辑部: (010) 64523585 发行部: (010) 64523620
经 销: 全国新华书店
印 刷: 石油工业出版社印刷厂

2010 年 4 月第 1 版 2010 年 4 月第 1 次印刷
787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 16.75
字数: 424 千字

定价: 60.00 元
(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)
版权所有, 翻印必究

前 言

改革开放 30 年来，我国的合成树脂工业得到了突飞猛进的发展，特别是近 20 年，聚乙烯的生产能力增长更快。1988 年，我国第一套线型低密度聚乙烯（LLDPE）生产装置在大庆石化公司建成并投产，当时我国的合成树脂产量仅有 187 万吨，五年以后，就达到了 284 万吨，此后年平均增长率维持在 10% 以上，略高于世界发达国家的年平均增长速度。

通过对外合作，引进外资，许多先进的乙烯聚合工艺和成套设备的引进，逐渐地缩小了我国与发达国家的差距，聚乙烯制品的加工也在向深度和精细加工发展，逐步地接近了发达国家的水平。今天，世界经济重心日渐东移，亚太地区经济飞速发展的时期已经如火如荼地开始了，这种形式为聚烯烃的发展创造了广阔的天地。

笔者从事聚烯烃工业技术 20 年，先后在大庆石化的 LDPE、HDPE、LLDPE 装置从事技术管理工作。在即将告别此项工作的前夕，编著了这部《线型低密度聚乙烯合成工艺》。愿此书能为我国今后的 LLDPE 及聚烯烃工业的发展和技术开发提供有益的帮助。

本书较为详细地介绍了 LLDPE 的合成工艺和合成工艺配套的催化剂制备技术。第一章介绍了 LLDPE 的生产概况、历史沿革，阐述了 LLDPE 是有发展前景的聚烯烃产品。第二章介绍了 LLDPE 的物理化学性质和产品加工性能及加工条件，目的是帮助 LLDPE 产品的加工者掌握 LLDPE 的加工应用性能和制品的物理化学性能，以便更好地从事加工和应用。

第三章以美国联合碳化物公司（UCC）的 LLDPE 生产工艺为例，详细介绍了 LLDPE 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和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。

第四章详细地介绍了铬系催化剂体系下生产 LLDPE 的生产工艺，是对第三章内容的引申和补充。详细介绍了铬系催化剂的生产特点，重点对聚合反应密度控制、生产操作控制、分子量控制、分子量分布控制、生产率控制进行了说明。

第五章详细介绍了钛系催化剂体系下生产 LLDPE 的生产技术，是对钛系催化剂体系下生产 LLDPE 的经验总结。阐述了钛系催化剂体系下可生产宽熔体流动速率、窄分子量分布产品的原理，并给出了操作曲线，详细说明了在钛系催化剂体系下生产 LLDPE 的反应模型、产品密度控制、生产率控制，进行了操作性能的研究，并举例说明了该催化剂体系下生产 LLDPE 的实践。

第六章对溶液法和其他 LLDPE 合成工艺技术进行了简单介绍，分别叙述了杜邦溶液法工艺、BP 化学公司的流化床工艺、法国 CdF 公司的高压法工艺和日本三井东压的淤浆法工艺，并介绍了这些工艺的主要生产设备、原材料规格和消耗。应该说这些介绍对设计部门和规划管理部门有一定的参考价值。

第七章重点介绍了 LLDPE 工艺技术的新进展，主要是茂金属催化剂的开发和在茂金属催化剂下生产 LLDPE 产品的分子结构和结晶构造及加工应用性能的提高，还就工业应用实践介绍了预聚合技术的开发及应用，以及冷液态工艺的开发及工业生产实践，同时对大庆石化公司解决 LLDPE 装置催化剂注入管经常堵塞的问题而研制的催化剂机械研磨振动筛的

设计和制造进行了说明。

第八章就 LLDPE 生产中的安全问题、原材料的危险性及化学性质、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应注意的问题，还介绍了一些事故案例。

第九章对 LLDPE 装置生产工艺过程仪表选型和工艺控制回路做了简要说明，以便有关设计部门进行参考。

由于水平有限，编著过程也很匆忙，因此此书难免有不足之处，相关的理论研究也有局限性，恳请读者提出宝贵意见。

编著者

目 录

第一章 绪论	1
第一节 线型低密度聚乙烯的发展概况	1
第二节 聚合过程动力学及催化剂活性简述	8
第三节 催化剂对聚合物分子量、分子量分布及形态的影响	25
第四节 催化剂结构对催化剂性能的影响	26
第五节 几种新型催化剂介绍	28
第二章 线型低密度聚乙烯的结构与性能	31
第一节 线型低密度聚乙烯的基本结构	31
第二节 结构与性能的关系	37
第三节 线型低密度聚乙烯加工过程中挤出特性	44
第四节 挤出物胀大和孔口膨化效应	48
第三章 气相流化床合成工艺	51
第一节 概述	51
第二节 Unipol 线型低密度聚乙烯工艺介绍	52
第三节 Unipol 工艺原理阐述	70
第四节 反应器操作变量控制	79
第五节 反应器产品质量特性	95
第六节 工艺原材料及公用工程规格	100
第四章 铬系催化剂产品生产	104
第一节 概述	104
第二节 铬系催化剂的制备	106
第三节 铬系催化剂产品的生产	111
第四节 铬系催化剂产品生产举例	122
第五章 钛系催化剂产品的生产	131
第一节 概述	131
第二节 催化剂制备和选择	135
第三节 气相聚合及钛系催化剂产品的生产	140
第四节 聚合物粉料的稳定化处理	151
第五节 M- 催化剂生产薄膜级产品举例	153
第六章 溶液法及其他线型低密度聚乙烯合成工艺介绍	159
第一节 溶液法工艺介绍	159
第二节 BP 化学公司流化床法工艺	174
第三节 其他工艺简介	199

第七章 线型低密度聚乙烯工艺新进展	204
第一节 生产能力飞速发展	204
第二节 催化剂技术的进展	205
第三节 生产工艺的进展	209
第四节 冷凝态进料新工艺	218
第五节 大庆石化公司冷凝工艺的开发	221
第六节 催化剂机械研磨振动筛的研制与应用	227
第八章 线型低密度聚乙烯生产中的安全环保知识	229
第一节 几种特殊物料的性质和安全措施	229
第二节 粉尘爆炸的预防	234
第三节 排放物料的安全操作	236
第四节 线型低密度聚乙烯装置典型事故	237
第五节 三废及其处理方法	243
第九章 仪表自控及主要调节回路介绍	246
第一节 室内仪表介绍	246
第二节 现场仪表介绍	249
第三节 模拟调节回路介绍	252
第四节 报警联锁介绍	258

第一章 绪 论

第一节 线型低密度聚乙烯的发展概况

一、线型低密度聚乙烯发展简史

线型低密度聚乙烯（以下称 LLDPE）是 20 世纪后期开发，并得到迅速发展的一种乙烯与 α -烯烃共聚而成的新型聚乙烯树脂。它比乙烯的均聚物具有更良好的性能，在生产中可以通过调节催化剂、共聚单体的种类和比例，以及氢气和乙烯的摩尔比来控制树脂产品的性能，生产不同熔体流动速率和不同密度的树脂。

20 世纪 50 年代以前，聚乙烯一直是采用高压法进行生产。1933 年，英国卜内门公司的科学家们从加压容器中存在的痕迹量白粉发现了这种聚合物，后经系统的研究和试验，克服了许多技术难题，得以实现工业化。这种高压法获得的聚乙烯具有高分子量、宽分子量分布、高分子支链组成，并有中等程度的结晶度，是一种十分柔软的产品。它作为第一代聚乙烯得到了世人的认可。

与卜内门法所要求的极高压力和温度相比，1953 年，齐格勒教授在德国鲁尔区的慕尔海姆麦克斯—普朗克碳素研究所的发现使乙烯的聚合在高压下得以解放：将烷基铝化合物与四氯化钛络合，在常压和近似室温下能使乙烯聚合成高分子量聚合物。不久，工业化的齐格勒聚乙烯产品问世。后来的研究指出，这种聚乙烯具有较高的硬度，聚乙烯链中几乎无分支，固态中具有高度的定向和结晶排列。至此，低压法高密度聚乙烯在工业上作为一个具有特殊性能、有希望的产品而创立起来。这也是人们常说的第二代聚乙烯。

20 世纪 70 年代，由于能源危机，公害严重，世界各国都在想方设法研究新技术、开发新工艺、发展新产品，以求解决上述问题。因此，继第一、第二代聚乙烯之后，又出现了第三代聚乙烯，即 LLDPE，生产这种聚乙烯的工艺被人们称为“划时代的新技术和聚乙烯极限工艺技术”。

从 20 世纪 60 年代开始，国外某些大公司就开始进行低压下制造低密度聚乙烯，即线型低密度聚乙烯方法的开发研究。根据研究结果，开发了向高密度聚乙烯中添加枝状共聚单体（如高级 α -烯烃），以将高密度聚乙烯转化为线型低密度聚乙烯的新工艺。加拿大杜邦公司（DuPont）和美国的菲利普斯石油公司（Phillips Petroleum Co.），从 70 年代起使用这种方法，在生产能力不大的生产装置上制取了 LLDPE，但是产量很低，而且工艺上也不完善，因此，在一段时间里 LLDPE 的生产发展不快。直到 70 年代的末期，特别是 1977 年美国联合碳化物公司（Union Carbide Co.，简称 UCC）研制成功气相聚合法工艺和 1979 年美国陶氏化学公司（Dow Chemicals）研制气相法以来，LLDPE 的生产才有了飞速的发展。以美国为例，在 1979—1981 年短短的 3 年里，LLDPE 的供应就达到 $54 \times 10^4 \text{t}$ ，这样的增长速度是十分少见的。高压低密度聚乙烯（LDPE）和低压高密度聚乙烯（HDPE）以及聚丙烯（PP）达到 $50 \times 10^4 \text{t}$ 的水平，分别用了 14 年、12 年和 13 年的时间。LLDPE 之所以发展如此之快，是因为与生产 LDPE 相比，前者投资少，经济效益高，占地面积小，能耗低，基建费用投资少。它所生产的制品物理性能优良、机械强度高，是传统聚乙烯望尘莫及的，

正因为如此，LLDPE 成为具有广阔发展前途的新型塑料。

二、线型低密度聚乙烯生产技术

LLDPE 是由齐格勒催化剂体系通过阴离子聚合或通过自由基聚合，使乙烯和 α -烯烃，如 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯以及 4-甲基-1-戊烯等共聚单体共聚而制得的。产品的分子结构具有直的支链和适当的短支链，其密度处于高压低密度聚乙烯范围内，现在世界上具有代表性的工业生产 LLDPE 技术如表 1-1 所示。

表 1-1 著名的石化公司生产 LLDPE 工艺路线及催化剂体系

国别	公司名称	所在地	技术 (生产工艺方法)	催化剂体系	生产能力 $\times 10^4$ t/a	建厂 年份	投产 年份
美国	UCC	得克萨斯州， 西准夫特	低压气相法 (Unipol)	钛系钒系络合物、 齐格勒-纳塔催化剂	48.6 ~ 18.1	1982	1980
		路易斯安那州， 塔夫特	低压气相法 (Unipol)	钛系钒系络合物、 齐格勒-纳塔催化剂	27.2	1982	1982
	Exxon	得克萨斯州， 贝尔维龙山	低压气相法 (Unipol)	钛系钒系络合物、 齐格勒-纳塔催化剂	27.2	1983	1983
	Mobil	得克萨斯州， 博蒙特	低压气相法 (Unipol)	钛系钒系络合物、 齐格勒-纳塔催化剂	15.9	1983	1983
	Dow	得克萨斯州， 弗里波特	溶液法	齐格勒-纳塔催化剂	13.6	1979	1979
		路易斯安那州， 普来克明	溶液法	齐格勒-纳塔催化剂	9.1	1981	1981
		路易斯安那州， 普来克明	溶液法	齐格勒-纳塔催化剂	9.1	1982	1982
	埃尔帕索	得克萨斯州， 弗里波特	高压装置改造	齐格勒-纳塔催化剂	7	1982	1983
		得克萨斯州， 奥德萨	淤浆法	齐格勒-纳塔催化剂	1.5	1982	1982
		得克萨斯州， 贝波特	高压法	齐格勒-纳塔催化剂	9.1	1983	1983
加拿大	杜邦	安大略省沙尼亚	溶液法		23.5		1983
	阿尔伯特塔能源	阿尔伯特塔省埃德蒙顿	溶液法		22.5		
		阿尔伯特塔省乔弗雷	UCC 低压 气相法		27		1984
	诺瓦/壳牌	安大略省沙尼亚	UCC 低压 气相法		13.5		1983
	埃索	阿尔伯特塔省 萨斯喀彻温	溶液法		9		1986
Dow							

续表

国别	公司名称	所在地	技术 (生产工艺方法)	催化剂体系	生产能力 × 10 ⁴ t/a	建厂 年份	投产 年份
西欧	瑞典龙尼福斯	斯蒂农苏特	UCC 低压 气相法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	2.8	1988	
	法国石脑油 化学		气相法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	8~10		
	法国巴斯夫	莱茵烯烃厂	气相法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	1.2		
	英国石油化学		气相法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	10		
	荷兰国家矿业	贝克	溶液法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	6.5		
	荷兰 Dow	Ternemzeu	溶液法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	9	1982	
	法国煤化学	利尔邦	高压法		5	1980	
		敦刻尔克	高压法		10	1983	
日本	三菱油化	鹿岛	UCC 低压 气相法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	7.5		
	尤尼卡	川崎	UCC 低压 气相法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	7.5	1983.7	
	出光石油化学	千叶	DSM 溶液法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	6	1983.7	
	三井石油化学	岩国	自创溶液法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	3	1985	
		千叶	溶液法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	6		
	佳友化学	千叶	CdF 高压法		2.5		
	旭化成	水岛	高压装置改造		2	1982 年改造 成功	
	宇部兴产	千叶	高压法		2	1982	
	日本石油化学	川崎	HDPE 装置改造	齐格勒 - 纳塔 催化剂	1.5		
	昭和电工	大分	淤浆法	齐格勒 - 纳塔 催化剂	3		

续表

国别	公司名称	所在地	技术 (生产工艺方法)	催化剂体系	生产能力 × 10 ⁴ t/a	建厂 年份	投产 年份
沙特阿拉伯	阿尔-贝勒	阿尔-朱贝勒	UCC 气相法	齐格勒-纳塔催化剂	26	1985	
	沙特石油化学 东部石油化学	阿尔-朱贝勒	Dow 溶液法	齐格勒-纳塔催化剂	13	1985	
	沙特延布						延布
中国	大庆石化	黑龙江省大庆市	UCC 气相流化床	齐格勒-纳塔催化剂	8		1988
	吉林石化	吉林省吉林市	UCC 气相流化床	齐格勒-纳塔催化剂	30		1990
	独山子石化	新疆维吾尔自治区独山子市	BP 气相流化床	齐格勒-纳塔催化剂	18		1995
	兰州石化	甘肃省兰州市	BP 气相流化床	齐格勒-纳塔催化剂	7		1995
	广州石化	广东省广州市	UCC 气相流化床	齐格勒-纳塔催化剂	10		1997
	茂名石化	广东省茂名市	UCC 气相流化床	齐格勒-纳塔催化剂	14		1994
	齐鲁石化	山东省淄博市	UCC 气相流化床	齐格勒-纳塔催化剂	14		1987
	上海石化	上海市金山区	UCC 气相流化床	齐格勒-纳塔催化剂	8		1996
	抚顺石化	辽宁省抚顺市	杜邦溶液法	齐格勒-纳塔催化剂	8		1988
	濮阳石化	河南省濮阳市	UCC 气相流化床	齐格勒-纳塔催化剂	14		1992
天津石化	天津市大港区	UCC 气相流化床	齐格勒-纳塔催化剂	14		1993	

从表 1-1 可见, 目前生产 LLDPE 的方法大致可分为气相法和液相法。气相法又可分为气相流化床和气相搅拌床, 液相法又可分为液相淤浆法和溶液法, 此外还有高压法。

气相法: 以美国 UCC 公司的 Unipol 工艺技术和英国 BP 工艺技术为代表, 是生产成本较低的工艺过程, 制备低密度聚乙烯产品最容易。但是由于受共聚单体汽化温度的影响, 所以可供选择的共聚单体受到限制, 品种的改变也因此受到限制。

淤浆法: 其聚合温度在聚合物的熔点以下, 一部分聚合物溶于溶剂中, 这样得到的聚合物的分子量不会太低, 其密度相对高一些。埃尔帕索 (EIPASO) 和菲利浦斯 (Phillips) 等公司采用淤浆法聚合工艺生产 LLDPE。

溶液法: 以陶氏化学公司 (Dow) 的技术为代表, 是在聚合物熔点以上进行聚合, 聚合体系呈均一状态, 溶液法可供选择的共聚单体较多, 品种容易改变, 故可用于生产多种产品, 但是要想得到熔体流动速率较低的聚合物比较困难。

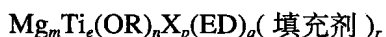
高压法：高压法生产的 LLDPE 催化效率高，聚合速度快，但是目前生产成本较高，预计将来经过改进可降低成本。该法的最大优点是可应用现有生产 LDPE 的设备进行生产。

三、生产 LLDPE 的催化剂体系

LLDPE 生产中非常关键的一点是应用高效的催化剂。1963 年，齐格勒和纳塔教授因发明了齐格勒 - 纳塔高效催化剂而获得了诺贝尔奖。自此以后，聚烯烃的工作才有了飞速的发展。近年来在研制高效催化剂方面的进展也很快。目前的催化剂体系，无外乎分为钛系和铬系以及钒系三大体系，在此基础上发展起来的各种新型高效催化剂都各具千秋。目前以 UCC 和 BP 公司为代表的负载型齐格勒 - 纳塔催化剂体系已在世界范围内得到了广泛的应用。

1. 钛系催化剂体系

钛系催化剂体系是以 SiO_2 为载体稀释浸渍的 Ti-Mg- 给电子体 / 烷基铝催化剂体系，催化剂的活性一般均在 500kg 聚合物 / g 钛，可生产密度为 $0.90 \sim 0.94\text{g/cm}^3$ ，熔体流动速率为 $0.05 \sim 100\text{g}/10\text{min}$ 的聚乙烯，催化剂专利报告指出该催化剂的典型预制体组成为：



其中，ED 为某选定的给电子体类化合物，X 为卤素原子， m 、 e 、 n 、 p 、 q 各有其最佳值范围，一般的情况是：

$$0.5 \leq m \leq 56$$

$$n = 0 \sim 1$$

$$6 \leq p \leq 116$$

$$2 \leq q \leq 5$$

OR 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$ 的脂肪烃基或芳基，或者是 COR' (R' 也是含 $1 \sim 14$ 个碳原子的脂肪烃基或芳基)，它使填充剂在起始组成总质量中的比例为 $10\% \sim 95\%$ 。

在这种催化剂体系中，常用的 Mg 化合物为无水 MgCl_2 ，钛化合物为廉价的 TiCl_4 ，给电子体为烷基烃类、烷基酯、醚酮类，较常用的是四氢呋喃、正己烷、异戊烷、环己烷以及钛的烷氧基衍生物，所用的载体为经过不高于 800°C 脱水后的并具有一定比表面积和粒度范围的 SiO_2 细粉，经稀释浸渍干燥后制成的预制体粉末，直接用于三乙基铝或三正己基铝、三异丁基铝等助催化剂进行部分还原活化，脱除溶剂后置于 N_2 气中储存，其制备过程大致如下。

把钛化合物和过量的镁化合物 ($1 \leq \text{Mg}/\text{Ti} \leq 56$) 约 20°C 时，在给电子体化合物沸点温度下，溶解于给电子化合物中。钛化合物加到给电子化合物中，可以在加入镁化合物之前或之后，或两者同时加入，采用搅拌，在特殊情况下可以采用回流，以促进钛化合物和镁化合物全部或部分溶解于给电子化合物中。

在另一个容器中，将填充剂即载体二氧化硅或氯化镁，在给电子化合物沸点温度以下淤浆化于给电子化合物中，然后将这种浆液在冷却之前，加到 Mg/Ti 络合物溶液中，把这样制成的浆液加热到给电子体化合物沸点，然后喷雾干燥，干燥的温度高于给电子化合物的沸点，直到约 150°C 左右，工艺中控制的另一个变量为溶剂的蒸气压，同时控制干燥气体的体积流量。浆液的雾化可用雾化喷嘴或高速离心式雾化器完成。

在雾化干燥之前，加到溶液中的填充剂，包括任何惰性的到钛化合物上有机的或无机的化合物以及最终的活化剂，如 SiO_2 、 TiO_2 、 MgCl_2 和 CaCO_3 等这些填充剂可以单独使用

或几种配合使用。最终母体组成中的填充剂的量，以母体组成计约在 10% ~ 90%，不溶填充物具有的平均颗粒尺寸约为不大于 50 μm 。

通过喷雾干燥制成的母体并没有活性，必须充分或完全活化，即必须以足够的活化剂化合物把母体组成中的 Ti 原子转变成活性状态。可采用的活化工工艺有—步活化工工艺和两步活化工工艺。

(1) 一步活化工工艺：在聚合过程于反应器中活化。在本过程中，活化剂即烷基铝化合物和通过喷雾干燥组成的母体，通过各自的进料管线进到反应器中，活化剂化合物可以不经稀释，或溶于烃类溶剂中以溶液的形式喷入反应器，这种溶剂一般为异戊烷、己烷或矿物油，溶液中可以含 20% 左右的活化剂，加到反应器中的活化剂数量以使总的 Al/Ti 摩尔比为 10 ~ 200 为宜，一般的均以聚合生产的产品牌号要求为宜，这种工艺过程为—步活化工工艺。

(2) 两步活化工工艺：第一步是将喷雾干燥组成的母体与足够的活化剂反应，并被部分活化，从而得到部分活化的母体组成，其活化剂与 Ti 的摩尔比约为 (4 ~ 8) : 1，两步活化的第一步可以在反应器外部进行；第二步是再把活化剂加到聚合反应器中，在反应器中最终完成母体组成的活化，补加的活化剂和部分活化的母体组成或未活化的母体组成，经各自的管线进入到反应器中。活化剂化合物可以不经稀释也可以溶于烃类溶剂以溶液的形式喷入反应器，适用的溶剂以异戊烷或己烷为宜，溶液中活化剂的含量约为 2% ~ 3%，加到反应器中活化剂的数量应使反应器内的总 Al/Ti 的质量比为 10 ~ 200。总之这一配比掌握在使反应器中活化剂与反应器中钛化合物反应，使之完全活化为宜。

2. 铬系催化剂体系

在铬系催化剂体系中，羟基化合物在其中起到重要作用，可以认为该物质首先与齐格勒型催化剂中的金属有机活性组分反应，生成氧—金属键，然后反应物再与其他组分反应生成路易斯盐。实际上是将齐格勒型催化剂都偶合到羟基化合物上。这种催化剂是以无机载体作载体，作为该催化剂的组成有甲硅烷铬酸盐 (US 3,324,101)。

制备铬系催化剂的方法是，将合适的铬化合物、钛化合物和氟化合物沉淀到干燥的载体上，然后在空气或氧气中加热上述物质使其活化，活化温度为 300 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ ，而以 700 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳。根据活化温度，活化时间可在 2 ~ 15h 范围内选择，经过活化，沉淀到载体上的铬、钛、氟三种化合物中的铬、钛、氟的含量将符合催化剂要求的数量。

加入铬、钛、氟三种化合物的顺序并不严格，只要在复合催化剂活化之前加入且在钛化合物加入前载体是干燥的即可。

活化之后载体催化剂的量应包括载体及铬、钛和氟。

铬含量以 Cr 计，占 0.005% ~ 3.0% (质量分数)，以 0.1% ~ 1.0% 为最好。

钛含量以 Ti 计，占 0.9% ~ 9.0% (质量分数)，以 3.0% ~ 7.0% 为佳。

氟含量以 F 计，占 0.1% ~ 2.5% (质量分数)，以 0.1% ~ 1.0% 为佳。

可使用的铬化合物包括 CrO_3 或乙酞丙酮铬，硝酸铬、醋酸铬、氯化铬或铬酸铵。

可溶于水的铬化合物，如 CrO_3 是理想的化合物。它可以从化合物溶液中将铬化合物沉淀到载体上，当然溶于有机溶剂的其他铬化合物也可以使用。

使用的钛化合物有下列的结构式：



式中 m, n, a ——根据元素的化合价不同数值不同,

R —— $C_1 \sim C_{14}$ 的烷基、芳烃、环烷基或混合基, 如芳烷基、烷芳基等;

R' ——烷基或环戊二烯基, 也可以是 $C_2 \sim C_{12}$ 的烯烷基, 如乙烯基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基等;

X ——Cl、Br 或 I。

根据该催化剂的制造技术, 使用的钛化物以四氯化钛、四异丙醇钛、四丁醇钛为最好, 这几种化合物从烃类溶剂中沉淀到载体上的速度和质量是最理想的。

可使用的氟化合物, 包括 HF 或在活化条件下任何能够产生 HF 的氟化物, 除 HF 外, 其他化合物包括氟硅酸铵、四氟硼酸铵和六氟钛酸铵。氟化合物通常从水溶液中沉淀到载体上, 或者在活化前, 将固体氟化合物与其他的催化剂组分一起干燥。

催化剂使用的载体是多孔的无机化合物, 其表面积为 $50 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$, 平均粒度为 $10 \sim 200\mu\text{m}$ 。这种无机氧化物有多种, 二氧化硅、氧化铝、氧化钽、氧化锌或是这些氧化物的混合物, 但工业生产均以二氧化硅为主。它的表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$, 其孔径在 20nm , 平均粒度为 $70\mu\text{m}$ 。

沉积有铬或氟化合物的催化剂载体在与钛化合物接触之前应当是干燥的, 通常是在使用干燥的惰性气体或干燥空气或是预干燥的催化剂载体。工业实践证明催化剂制备过程的干燥温度对生产的聚合物的分子量分布、熔体流动速率均有影响。

催化剂载体大约在接近它的烧结温度下完成活化, 在活化过程中, 干燥的空气流或氧气流穿过催化剂载体, 有利于使水分在载体上挥发; 如果使用充分干燥的空气或氧化, 并且不使温度升高到使载体烧结, 那么活化温度在 $300 \sim 850^\circ\text{C}$ 就足够了, 时间约 6h 左右即可。

关于铬系催化剂体系用于 LLDPE 的合成工艺控制, 本书的第四章将详细叙述。

3. 钒系催化剂体系

钒系催化剂体系和以上两个催化剂体系一样, 它包括了一种负载的母体, 一种助催化剂和一种促进剂。负载的母体基本上由浸渍于惰性载体上的钒化合物和改性剂所组成。在母体中的钒化合物是三卤化钒和给电子体相反应的产物, 三卤化钒的卤素为氯、溴、碘或者是它们的混合物, 工业实践中均以 VCl_3 为主。

给电子体是能溶解三卤化钒的有机路易斯碱液体。给电子体选自于脂肪族和芳香族羧酸的烷基脂、脂族酮、脂族醇、烷基和环烷基醚等化合物及它们的混合物。最好的给电子体是烷基醚和环烷基醚, 特别是四氢呋喃, 每用 1mol 钒可络合 $1 \sim 10\text{mol}$ 的给电子体, 工业实践均为 3mol 给电子体。

在母体中所用的改性剂, 其化学式为 MX_a , M 是硼或 AlR (烷基铝), R 是烷基, 制备中规定任何一个 R 基团中, 脂肪族碳原子的总数不多于 14 个; X 为氯、溴或碘; a 是 1 或 2 , 如果 M 为硼时, a 是 3 。

改性剂是烷基铝的二氯化物或三氯化物, 最好使用二氯乙基铝。

载体是一种对聚合反应显惰性的固体颗粒状多孔物质, 一般的情况下由二氧化硅或氧化铝组成, 即硅或铝的氧化物及其混合物, 载体也可以是氧化锆、氧化钽或其他对聚合反应呈惰性物质的混合物。

载体是在干燥的粒状下使用, 平均颗粒约在 $20 \sim 200\mu\text{m}$, 多孔载体具有大于或等于 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积, 孔径在 8nm 以上。载体预先用加热干燥的方法除去水分, 干燥温度需在

600 ~ 800℃, 加热 6h 以上。所用的载体量应是使其中的钒含量在 0.25 mmol/g 载体, 载体在形成负载的母体之前无需与烷基铝化合物进行反应。如果经过这样的处理会发生化学键合, 导致载体分子中形成烷醇铝化合物。如果在该催化剂体系中出现烷醇铝或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等物质, 在工业聚合中将导致工艺操作的失控, 聚合物达不到质量标准, 反应器内产生结块。

此外, 负载的催化剂母体中存在镁化合物并不会使催化剂的活性有很大的提高, 镁化合物在该催化剂不是必要的组分。

助催化剂的化学式是: AlR_3 。该组分为三烷基铝化合物, 工业应用效果最好的是三异丁基铝, 1mol 钒应用 50 mol 的助催化剂。

促进剂的化学式: $\text{R}'_2\text{CX}'$ 。其中, R' 为 H_2 , 或未取代或卤代的 C_6 以下的烷基; X' 为卤素。最好的促进剂为至少有两个卤原子与碳相连的氟、氯、溴代乙烷或甲烷, 如 CCl_4 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CBr_4 、 CFCl_3 、 CH_3CCl 、 $\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$ 。特别好的促进剂为二氯甲烷 (CH_2Cl_2)。1mol 的助催化剂约加 0.2 ~ 2 mol 的促进剂。

4. 其他催化剂体系

虽然以上 3 种催化剂体系在生产 LLDPE 工业实践中已得到广泛的应用和发展, 但催化剂的研制仍在进行。在这方面德国的 BASF 公司和日本的石油公司、东亚燃料工业公司、三菱油化的研究也很活跃。如 BASF 公司开发以 SiO_2 为载体配以四氯化锆、三氯化钛、氯化铝和三氯化钒与二乙基氯化铝的复合体系, 用于小试制得的低压气相法乙烯和 1-丁烯共聚物, 不仅粒度均匀, 有高的表现密度, 而且用于薄膜和挤塑等制品加工性能好、硬度高、抗撕裂性能优异, 聚合物收率也较高。日本各公司和美国的 Exxon 公司等仍致力于 Ti-Mg-给电子体 / 烷基铝体系或 Cr-Ti-Mg-给电子体 / 烷基铝体系的改进研究。

溶液法 LLDPE 生产用催化剂的研究与开发也在深入地开展。早在 20 世纪 50 年代中期, 加拿大杜邦公司就率先宣布在一个催化剂体系中能够生产高、中、低密度聚乙烯树脂的专利。催化剂为改性的 Ziegler 型催化剂, 即过渡金属氯化物与有机铝的活性催化剂。该催化剂体系有 5 种组分, 即 TiCl_4 、 VOCl_3 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CT})$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{CD})$ 和二乙基(二甲基乙基甲硅烷氧基)铝 (CS), 其中 TiCl_4 和 VOCl_3 为主催化剂。现在它们可以按不同的配比组成传统方式的主催化剂 CAB 和改进方式的催化剂 CAB-2, 有机铝化合物为助催化剂, 其中 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 与传统工艺方式的主催化剂配合使用, CD 和 CS 与改进方式主催化剂配合使用。组成杜邦催化剂的 5 种组分都是市售的化学品, 制备时只需将它们按比例混合, 加入环己烷稀释到所需的浓度, 然后用计量泵注入反应器中即可。该催化剂在低于 300℃ 的高温下仍具有活性, 但催化剂的活性相比较气相法略低, 活性一般为 $(12 \sim 15) \times 10^4$ 倍。

表 1-1 还汇集了世界上一些著名石油化工公司代表性工艺所用的催化剂体系。

第二节 聚合过程动力学及催化剂活性简述

自从齐格勒-纳塔催化剂出现以来, 约 15000 多篇论文和专利问世, 研究工作的主要目的是提高催化剂的性能, 减少聚合过程的物耗和能耗, 制取人们所要求的聚合物产品。

根据科研的规律, 对于非常复杂的催化剂, 有两种研究方法。第一种是选择最简单的催化剂体系, 再研究每种添加剂组分的影响。日本三井油化公司就是采用这种方法, 最先制造了 PP 所用的催化剂, 然后逐渐发展完善使 MgCl_2 或 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 或 $\text{Mg}(\text{OEt})_2/\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{Et})_3$ 的催化剂体系在 HDPE 和 LLDPE 上得到应用。第二种是选用一种最佳体系来发展

催化剂的表征技术。两种研究的内容均包括聚合过程动力学、催化剂的活性、催化剂对聚合物性质的影响。

一、聚合过程动力学

聚合过程动力学的研究工作提供了有关反应速度规律、活化能以及活性中心数目、生长的聚合物链的平均寿命等模糊数据。这些数据在表征反应机理方面是非常重要的，从实用的观点出发，动力学数据也给聚合反应工程提供了足够的基础。

各种催化剂体系的动力学曲线是各种各样的，动力学曲线的影响因素除聚合条件外，就催化剂本身而言，取决于过渡金属的种类、过渡金属的配位体环境、过渡金属自身的氧化态以及催化剂的粒度。迄今为止，齐格勒-纳塔催化剂的典型代表（一氯二乙基铝-四氯化钛催化体系），在聚乙烯的工业生产中应用最广。图 1-1 给出了在这种催化体系存在下，乙烯聚合和乙烯与丙烯共聚合的动力学曲线。乙烯与丙烯混合物中丙烯的含量（摩尔分数）对共聚合总速度的影响，如图 1-2 所示。通常，随着单体混合物中共聚单体分子链的增长，共聚物收率和过程的速度将大大降低。

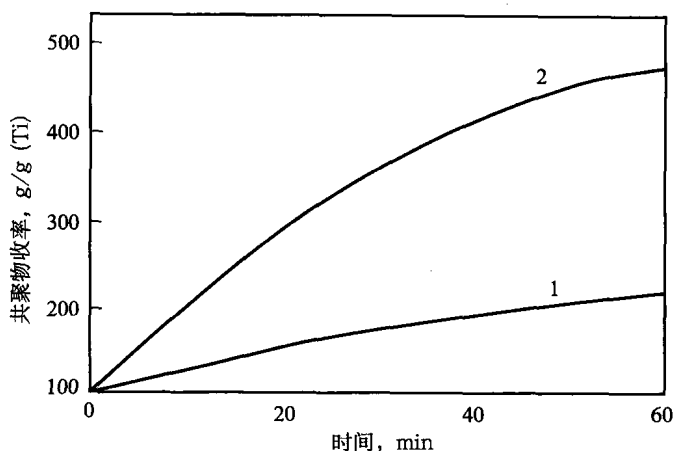


图 1-1 在 $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 催化体系上乙烯与丙烯共聚合 (1) 和乙烯均聚合 (2) 的动力学曲线
温度 50°C ； $\text{Al}:\text{Ti}$ 为 1:0；气相中丙烯的含量为 5%（摩尔分数）

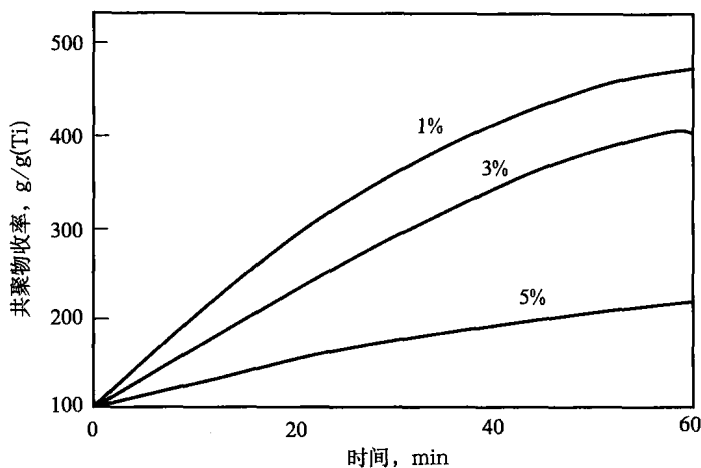


图 1-2 乙烯与丙烯混合物中的丙烯含量对用 $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 催化体系
在 50°C 时共聚合速度的影响

通常，在乙烯与其他烯烃的共聚合中，催化剂可采用与乙烯均相聚合相同的经典催化体系，也可采用各种化合物改性的齐格勒催化剂、负载型多相催化剂、均相催化体系等。但用于乙烯气相聚合过程的铬酸盐催化剂和铬酸硅甲酯催化剂却例外。它们的特点是，当向乙烯中加入其他共聚单体时，聚合速度大大降低。因此，这些催化剂只能用于聚乙烯的合成或仅含少量第二单体的乙烯共聚物的合成。

近年来，为气相共聚合成法研制出了一系列专用的催化体系，采用它们可以用气相共聚法制得线型低密度聚乙烯。这些体系，如铬-钛化合物可保证制得密度为 $900 \sim 940 \text{ kg/m}^3$ 的共聚物并使聚合过程达到高速度。许多公司已在工业条件下实现了气相法生产乙烯共聚物，其中有 UCC 公司它采用两种高效催化剂：负载在 SiO_2 上的铬和钛的氟化合物和负载在 SiO_2 上的镁和钛的化合物。在研究制取 LLDPE 所用催化体系方面，日本的研究人员取得了显著的成就。

在大多数催化体系存在下，由于共聚单体分子在活性中心旁配位而产生的位阻，通常会导致共聚合速度比乙烯聚合速度低，并且共聚单体的分子越复杂，在与乙烯的混合物中的浓度越大，则共聚合速度低得越多。共聚合过程的速度不仅取决于共聚单体的结构，也取决于催化剂的性质。因此，催化体系的选择，对于共聚合的进行尤为重要。

催化体系除了能保证聚合过程具有足够的速度外，还应保证共聚单体链节的分布达到必要的均匀度，并且尽可能使共聚单体的组成不均匀性降至最低，同时不应生成均聚物。

对催化体系和改性剂的选择，在很大程度上决定了共聚物的组成、结构和性能。经典的齐格勒催化剂的两个组分，即过渡金属化合物（最常见的是卤化物）和有机铝化合物，对共聚单体的相对活性有决定性的影响。例如，合成含共聚单体相当多的乙烯共聚物时，催化体系中必须有强亲电子的过渡金属化合物，例如 TiCl_4 、 TiCl_3 、 VCl_4 、 VOCl_3 、 VCl_3 等。如果催化体系中含有弱亲电子的化合物，如钒的含氧化合物，则共聚单体的相对活性降低。卤化物中过渡金属的性质也影响共聚单体的相对活性。按照丙烯与乙烯共聚合中丙烯活性降低的顺序，金属氯化物可排列如下：



共聚单体的相对活性，也与有机铝化合物中与铝连接的烷基取代基的性质密切相关。

$\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 催化体系的缺点是，当乙烯与其他 α -烯烃共聚合时生成大量的低分子量级的蜡状物。这就降低了共聚物的机械性能和热物理性能，也提高了单位质量共聚物的单体消耗量。为了脱除共聚物中的蜡状物，用热溶剂对共聚物进行洗涤，然后榨干，即需要在工艺过程中增加一道工序。这种催化体系还有一个缺点，就是所生成的共聚物在各个级分的组成方面和共聚物的嵌段性方面，均具有很大的不均匀性。

如果一氯二乙基铝中的氯用氢取代，则乙烯与其他 α -烯烃共聚合的性质就会有实质性的变化。在传统的齐格勒催化剂中，含有氢化二烷基铝作为助催化剂的体系特别引人注意。这种体系有一个特点，即在它存在下，即使一部分乙烯用其他共聚单体代替，过程的速度并不降低。例如，采用 $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ 催化体系时，在丙烯的浓度为 20%（摩尔分数）以下的条件下，乙烯与丙烯共聚合的速度接近乙烯的均聚速度（见图 1-3）。

发生这种现象的原因，可能是氢化烷基铝中的氢位于过渡金属的配位范围内，加速了它的烷基化，而由于氢的离子半径小，单体在活性中心上配合的位阻降低。在乙烯与其他烯烃（直到庚烯）共聚合中，也都观察到这种现象。