聚丙烯用 Ziegler - Natta 催化剂载体的制备

李建绪¹²,陈振斌¹,黄安平²,贾军纪²,张文学²,朱博超²

- (1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050;
 - 2. 中国石油 兰州化工研究中心,甘肃 兰州 730060)

[摘要] 采用自行设计的搅拌反应釜,通过细管挤出法制备了球形 $MgCl_2$ 载体,用粒径分析仪、SEM、TG 等方法对试样进行了表征,并考察了反应釜和成型釜的转速、分散剂总量及其配比、反应釜压力和 $MgCl_2$ 与乙醇的摩尔比(醇镁比) 对球形 $MgCl_2$ 载体性能的影响。实验结果表明,优选的制备条件为: 反应釜转速 2 000 r/min、成型釜转速 600 r/min、分散剂总量 12 mL(基于 1 g $MgCl_2$) 、V(甲基硅油) :V(液体石蜡) =1:2、反应釜压力 0.3 MPa、醇镁比为 3:1。在此条件下制得的球形 $MgCl_2$ 载体的形态和流动性好。利用该载体制备的聚丙烯催化剂的表面光滑密实,在用于丙烯本体聚合时 1 g 催化剂可生成 4.2 × 10^4 g 球形聚丙烯,所得聚丙烯颗粒呈均匀球形,基本实现了从载体到催化剂、再到聚合物的完美复制。

[关键词] 球形氯化镁载体; Ziegler - Natta 催化剂; 聚丙烯

[文章编号] 1000-8144(2015)04-0436-05 [中图分类号]TQ 426.94 [文献标志码]A

Preparation of MgCl₂-Support of Ziegler-Natta Catalysts for Polypropylene

Li Jianxu¹², Chen Zhenbin¹, Huang Anping², Jia Junji², Zhang Wenxue², Zhu Bochao²
(1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu 730050, China;
2. PetroChina Lanzhou Petrochemical Research Center, Lanzhou Gansu 730060, China)

[Abstract] Spherical $MgCl_2$ supports were prepared in a self-designed reactor. The effects of stir speed of reaction kettle , stir speed of molding kettle , disperser dosage , reaction kettle pressure , molar ratio of EtOH to $MgCl_2$ on the properties of the spherical $MgCl_2$ supports were investigated by means of particle size analyzer , SEM and TG. The results showed that under the optimal conditions of the stir speed of reaction kettle 2 000 r/min , stir speed of molding kettle 600 r/min , dispersant dosage 12 mL (based on 1 g $MgCl_2$) , V(methyl silicone oil) : V(liquid paraffin) 1 : 2 , reaction kettle pressure 0. 3 MPa and molar ratio of EtOH to $MgCl_2$ 3 : 1 , the obtained spherical $MgCl_2$ support had good morphology and flowability. The supported Ziegler-Natta catalysts with smooth and dense surface showed the high activity with 4. 2 × 10^4 g polypropylene per g catalyst in the propylene bulk polymerization. The homogeneous sphericity of the polypropylene product was copied from the catalyst and the support.

[Keywords] spherical magnesium chloride support; Ziegler-Natta catalysts; polypropylene

目前,聚烯烃工业所用 Ziegler – Natta 催化剂主要为球形催化剂,生产的聚丙烯能很好地复制催化剂的形态和结构 $^{[1]}$,故通过改变催化剂的结构和性能可调整聚合物的结构和性能 $^{[2]}$ 。球形 Ziegler – Natta 催化剂制备的关键技术之一在于球形 $MgCl_2$ 载体的制备,载体形态不仅影响聚丙烯

颗粒的形态,且载体的性能、粒径及其分布等对催化剂的形态、活性、强度、内部结构及生成的聚丙烯性能也有重要影响 $^{[3]}$ 。因此,制备合格的 $^{[3]}$ 。因此,制备合格的 $^{[3]}$ 。因此,制备合格的 $^{[3]}$ 。因此,制备合格的 $^{[3]}$ 。因此,制备合格的 $^{[3]}$ 。

本工作采用自行设计的搅拌反应釜,通过细

[[]收稿日期] 2014-10-14; [修改稿日期] 2015-01-12。

[[]作者简介] 李建绪(1989—) , 男,甘肃省靖远县人,硕士生,电话 15095425609,电邮 axunvli08@163.com。联系人: 朱博超,电话 0931 – 7982048,电邮 zhubochao@ petrochina.com.cn。

管挤出法 $^{[4-5]}$ 制备了球形 $MgCl_2$ 载体,用粒径分析仪、SEM、TG 等方法对试样进行了表征。考察了反应釜和成型釜的转速、分散剂总量及其配比、反应釜压力和醇镁比对球形 $MgCl_2$ 载体性能的影响;并考察了用自制的球形 $MgCl_2$ 载体制得的Ziegler – Natta 聚丙烯催化剂催化丙烯聚合的性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

液体石蜡、甲基硅油: 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司,分子筛浸泡处理; 无水乙醇: 分析纯,天津市永大化学试剂有限公司,分子筛浸泡处理,水含量低于 $5\times 10^{-6}~\mu g/m L$; $TiCl_4$: 分析纯,天津市丰越化学品有限公司; 正己烷: 分析纯,天津市光复精细化工研究所,分子筛浸泡处理。

1.2 分析表征

粒径分布采用 Malvern 公司 Mastersize2000 型粒径分析仪测试,以无水正己烷为分散剂;载体形貌采用 Philips 公司 XL-20 型扫描电子显微镜观察;采用 TA 公司 TA/TGA Q500 型热重分析仪分析载体中乙醇和水的含量,加热速率 10~%/min,流量 20~mL/min,控温范围 0~300~%;采用 Xytel公司 10~L 聚合釜进行丙烯本体聚合。

1.3 球形 MgCl, 载体的制备

球形 MgCl。载体的制备装置见图 1。

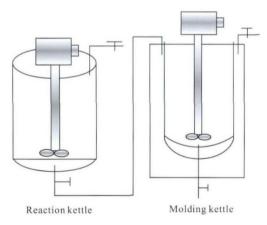


图 1 球形 $MgCl_2$ 载体的制备装置

Fig.1 Device for the preparation of spherical MgCl₂ support.

从图 1 可看出,该装置主要由反应釜和成型釜组成。细管挤出法制备过程为: 首先采用氮气置换数次反应釜,然后在氮气保护下将无水 MgCl₂、无水乙醇、液体石蜡和甲基硅油按一定比例依次迅速加入反应釜,开启反应釜搅拌,1 h 内升温至

 $130 \sim 140 \, ^{\circ} \, \mathrm{C}$,继续反应 $6 \, \mathrm{h}$ 后将混合液在设定压力下以一定流量通过适当长度的细管压至低温搅拌的冷却己烷中,自然升温 $0.5 \, \mathrm{h}$ 后从成型釜中出料,无水己烷洗涤 $6 \sim 8 \, \mathrm{X}$,真空抽干得球形 $\mathrm{MgCl}_{\mathrm{C}}$ 载体。

1.4 球形聚丙烯催化剂的制备

用高纯氮气充分置换带机械搅拌装置的五口瓶后,加入定量的 $\mathrm{TiCl_4}$,冷却至低温,然后加入一定量的 $\mathrm{MgCl_2}$ 载体,低温反应一段时间后缓慢升温至 $40 \sim 90$ $^{\circ}$ 时加入内给电子体,继续升温至 $100 \sim 140$ $^{\circ}$,反应一段时间后降温静置,除去上层清液,重新向该反应体系中加入新鲜的 $\mathrm{TiCl_4}$,重复上述步骤,最后用沸腾的正己烷洗涤数次,真空干燥后得固体球形聚丙烯催化剂。

1.5 本体聚合

丙烯的本体聚合在 10 L 不锈钢聚合釜中进行: 氮气和丙烯充分置换反应釜数次,依次加入三乙基铝、外给电子体和球形聚丙烯催化剂,并通入一定量的氢气; 加入液态丙烯后快速升温至 70 % 反应 $1 \sim 2 h$ 后,泄压、降温、除去残余丙烯气体,使用氮气吹洗后从釜底得到聚丙烯。

2 结果与讨论

2.1 转速的影响

反应釜和成型釜的转速对球形 MgCl₂ 载体粒径及其分布的影响见表 1。

表 1 反应釜和成型釜的转速对球形 MgCl₂ 载体粒径及分布的影响 Table 1 Influences of stir speeds of the reaction kettle and the molding kettle on the particle size of the spherical MgCl₂ support and its distribution

Reacting kettle speed/ (r•min ⁻¹)	Molding kettle speed/ (r•min ⁻¹)	$D_{50}/\mu\mathrm{m}$	SPAN
1 000	600	76. 295	1. 354
1 500	600	67. 054	1. 290
2 000	600	55. 008	1. 172
2 000	300	82. 304	1. 449

Conditions: molding kettle temperature $-25~^{\circ}\mathrm{C}$, hexane 3 L ,0.1 MPa , V(methyl silicone oil) : V(liquid paraffin) = 1 : 2 , dispersant volume 12 mL (based on 1 g MgCl $_2$, the same below) , n(EtOH) : n(MgCl $_2$) = 3 : 1.

SPAN: (D_{90} – $D_{10})$ /D $_{50};\ D_{90}$, D_{50} , D_{10} were the particle sizes at the cumulative mass 90% , 50% , 10% , respectively.

从表 1 可看出,当成型釜转速为 600 r/min时,随反应釜转速的提高,粒径减小,粒径分布呈逐步降低的趋势;当反应釜转速为 2 000 r/min时,粒径为 55 μm 左右,粒径分布为 1.172。当反

应釜转速为 2 000 r/min 时,随成型釜转速的降低,粒径增幅较大,粒径分布也随之增大。这是因为,当反应釜转速过低时,反应釜中的熔融体不能被充分搅拌及分散乳化,即不能形成均匀小液滴而是以团聚的絮状体流入成型釜中,并被剪切成不均一的小颗粒,导致粒径及其分布增大^[6]。当成型釜转速过低时,高速流入的熔融体易发生团聚现象,粒径及其分布增大。综合考虑,选择反应釜转速为 2 000 r/min、成型釜转速为 600 r/min 较适宜,在此条件下,反应釜中完全分散乳化的小液滴流入成型釜,再通过机械搅拌强烈分散,经迅速骤冷固化,悬浮在冷却己烷中形成均匀的MgCl₂载体小颗粒^[7]。

2.2 分散剂用量的影响

一般采用与 $MgCl_2$ 不混溶的惰性溶剂为分散剂,如煤油、凡士林油、液体石蜡和硅油等 $^{[8-9]}$ 。在分散剂中, $MgCl_2$ 与乙醇在高温下逐渐反应生成 $MgCl_2$ 醇合物。本工作经筛选后采用液体石蜡和甲基硅油的混合物为分散剂,其中,分散剂的主体为液体石蜡,甲基硅油充当 "添加剂"。分散剂总量及其配比对球形 $MgCl_2$ 载体粒径及其分布的影响见表 $2^{[10]}$ 。

表 2 分散剂总量及其配比对球形 MgCl₂ 载体粒径及其分布的影响 Table 2 Influences of disperser dosage and its volume ratio on the particle size of the spherical MgCl₂ support and its distribution

Dispersant volume/mL	V(Methyl silicone oil) : V(Liquid paraffin)	$D_{50}/\mu\mathrm{m}$	SPAN
18	1:1	62. 280	1. 374
12	1:1	53.607	1. 153
18	1:2	58. 083	1. 266
12	1:2	43.964	1.085
18	1:3	45. 221	1. 101
12	1:3	50. 361	1. 109
10	1:2	55. 854	1. 298

Conditions: stir speed of reaction kettle 2 000 r/min , stir speed of molding kettle 600 r/min , molding kettle temperature $-25~^{\circ}\mathrm{C}$, hexane 3 L , pressure of reaction kettle 0.1 MPa , n(EtOH) : n(MgCl_2) = 3 : 1.

由表 2 可以看出,当分散剂总量为 18 mL(基于 1 g MgCl₂)时,随液体石蜡用量的增大,载体粒径减小。当分散剂总量为 12 mL(基于 1 g MgCl₂)时,随液体石蜡用量的增大,载体粒径及其分布呈先减小后增大的趋势,当 V(甲基硅油):V(液体石蜡) = 1 : 2 时,载体粒径为43.964 μ m。当固定 V(甲基硅油):V(液体石蜡) = 1 : 2 时,随分散剂总量的降低,载体粒径及其分布呈先减小后增大的趋势。这是因为,分散

剂总量较多时,单位体积分散剂中的醇合物减少,在搅拌作用下,醇合物在较多的分散剂中分散不均匀,每一个小液滴中醇合物含量不同,故流入成型釜固化后其产物一部分呈粉末状,一部分呈粒径大小不一的颗粒,粒径分布较大; 当分散剂总量过少时,醇合物不能完全分散乳化而是与分散剂形成非常黏稠的熔体,即使在冷却的己烷中搅拌下也不能固化形成均匀的小颗粒[11],从而导致粒径分布增大。实验结果表明,适宜的分散剂总量为 $12 \, \mathrm{mL}($ 基于 $1 \, \mathrm{g} \, \mathrm{MgCl}_2)$ 、适宜的配比为 V (甲基硅油) : V (液体石蜡) =1:2。

2.3 压力的影响

反应釜压力对球形 M_gCl_2 载体粒径及其分布的影响见表 3。由表 3 可看出,随反应釜压力的增大,载体粒径及其分布呈下降趋势。当压力为 0.3 MPa 时,粒径降至 $36.160~\mu m$,粒径分布小于 1.0,所得球形 M_gCl_2 载体已能满足 Ziegler-Natta 催化剂载体的要求。这是因为,反应釜压力可使分散乳化的小液滴熔融体以一定流速进入成型釜搅拌的己烷中,压力不同,熔融体在物料管内的流速不同,进入冷却己烷的瞬间其剪切力相应的发生变化,导致成型固体颗粒的粒径不同。在一定范围内,压力越大,小液滴流入成型釜的流速越大,剪切后固体颗粒的粒径越小,故适宜的反应釜压力为 0.3~MPa。

表 3 反应釜压力对球形 $MgCl_2$ 载体粒径及其分布的影响 Table 3 Influences of reaction kettle pressure on the particle size of the spherical $MgCl_2$ support and its distribution

Pressure/MPa	D_{50} / $\mu \mathrm{m}$	SPAN
0. 1	45. 984	1. 144
0. 2	41.711	1.008
0.3	36. 160	0. 905

Conditions: stir speed of reaction kettle 2 000 r/min , stir speed of molding kettle 600 r/min , molding kettle temperature -25 °C , hexane 3 L , V(methyl silicone oil) : V(liquid paraffin) = 1 : 2 , dispersant volume 12 mL , n(EtOH) : n(MgCl $_2)$ = 3 : 1.

2.4 适宜的载体制备条件

 M_gCl_2 与乙醇的摩尔比(简称醇镁比) 对球形 M_gCl_2 载体粒径及其分布也有影响。不同的醇镁比对应不同的载体表面结构和内部结构 $^{[12]}$ 。当醇镁比为 3:1 时, M_gCl_2 载体的结构致密、强度高、粒径分布更窄更集中,制得的催化剂颗粒表面光滑密实、球形度更佳、活性更高 $^{[13-15]}$ 。

因此,制备球形 MgCl。载体的优选条件为:

反应釜转速 2 000 r/min、成型釜转速 600 r/min、分散剂总量 12 mL(基于 1 g MgCl₂)、V(甲基硅油):V(液体石蜡)=1:2、反应釜压力 0.3 MPa、醇镁比 3:1。在该条件下制备的球形 MgCl₂ 载体的 SEM 照片见图 2,TGA 曲线见图 3。由图 2 可看出,载体的球形度良好且表面光滑。由图 3 可知,载体中的乙醇含量(w)为 50% ~ 60%、水含量小于 7%,均在要求的含量范围之内,且载体的形态和流动性较好。

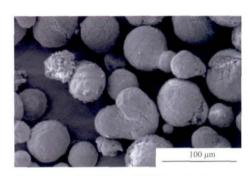


图 2 球形 MgCl₂ 载体的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of the spherical MgCl₂ support.

Conditions: stir speed of reaction kettle 2 000 r/min, stir speed of molding kettle 600 r/min, molding kettle temperature -25 °C, hexane 3 L, V(methyl silicone oil): V(liquid paraffin) = 1:2, dispersant volume 12 mL, $n(\text{EtOH}): n(\text{MgCl}_2) = 3:1$, pressure of reaction kettle 0.3 MPa.

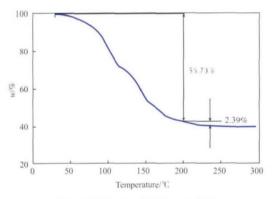


图 3 球形 MgCl₂ 载体的 TGA 曲线

Fig.3 TGA curve of the spherical MgCl₂ support.

Conditions referred to Fig.2.

2.5 催化剂的性能

采用优选条件下制备的球形 $MgCl_2$ 载体制备了球形聚丙烯催化剂,考察了该催化剂的聚合性能。实验结果表明,该催化剂具有较高的丙烯聚合活性,1~g 催化剂可生成 $4.~2\times10^4~g$ 球形聚丙烯。球形聚丙烯的照片见图 4.~0 从图 4 可看出,制得的聚丙烯呈均匀球形,其形态基本实现了从载体到催化剂、再到聚合物的完美复制 161 。



图 4 球形聚丙烯的照片

Fig.4 Image of the spherical polypropylene product.

3 结论

- 1) 采用自行设计的搅拌反应釜制备了球形 M_gCl_2 载体。优选的制备条件为:反应釜转速 2 000 r/min、成型釜转速 600 r/min、分散剂总量 12 mL(基于 1 g M_gCl_2)、V(甲基硅油):V(液体石蜡)=1:2、反应釜压力 0.3 MPa、醇镁比 3:1。在此条件下制得的球形 M_gCl_2 载体形态和流动性好,粒径及其分布基本满足 Ziegler Natta 催化剂的制备要求。
- 2) 采用优选条件下制备的球形 $MgCl_2$ 载体制备了球形聚丙烯催化剂。该催化剂颗粒表面光滑密实、聚合活性高,1~g 催化剂可生成 $4.2\times10^4~g$ 球形聚丙烯。聚丙烯颗粒呈均匀球形,基本实现了从载体到催化剂、再到聚合物的完美复制。

参 考 文 献

- [1] 刘强,王霞,宋赛楠,等. 球形氯化镁载体[J]. 化工进展, 2012,31(12): 130-133.
- [2] 宋赛楠,许云波,刘强,等.高效氯化镁球形载体的制备及性质[J]. 吉林大学学报:理学版,2009,47(6):1309-1312.
- [3] 马振利,王立. 合成等规聚丙烯用球形 MgCl₂ 负载Ziegler Natta 催 化 剂 的 研 究 进 展 [J]. 精 细 石 油 化 工,2004 (1): 62 66.
- [4] Montedison S. P. A. Catalyst Components and Catalysts for the Polymerization of Alpha-Olefins: US, 4399054 [P]. 1983 – 08 – 16.
- [5] 中国科学院化学研究所. 烯烃聚合载体催化剂体系及制备法: 中国,1110281 A[P]. 1995-10-18.
- [6] 马振利.用于丙烯聚合的球形负载型 Ziegler-Natta 催化剂的研究[D].杭州:浙江大学,2004.
- [7] 叶朝阳. $MgCl_2$ 载体球和 $TiCl_4/MgCl_2$ 球形催化剂的制备及 其催化丙烯聚合 [D]. 杭州: 浙江大学 ,2002.
- [8] 营口市向阳催化剂有限公司. 一种用于烯烃聚合固体钛催化剂组分的制备方法: 中国,1410457 [P]. 2002-11-08.
- [9] 中国石油化工总公司,中国石油化工总公司石油化工科学

- 研究院. 一种负载型聚丙烯催化剂: 中国,1199056[P]. 1997-05-13.
- [10] 中国石油化工股份有限公司.用于烯烃聚合反应的球形催化剂组分及其催化剂:中国,1718595[P].2006-01-11.
- [11] 贾哲. 超重力旋转床技术制备聚丙烯球形催化剂载体及其性能影响研究[D]. 北京: 北京化工大学,2012.
- [12] 曲广森.新型高效球形聚丙烯催化剂的研制[D].大庆: 大庆石油学院,2004.
- [13] Montedison S. P. A. Process for Preparing Spheroidally Shaped Products , Solid at Room Temperature: US , 4469648 [P].

- 1984 09 04.
- [14] Himont Inc. Diethers Usable in the Preparation of Ziegler-Nat-ta Catalysts: US ,5095153 [P]. 1990 03 10.
- [15] Montell Northamerica Inc. Diethers Suitable for Use in the Preparation of Ziegler-Natta Catalysts: EP, 0728724 [P]. 1996 - 08 - 28.
- [16] 王世波,刘东兵,周俊领,等.球形氯化镁聚乙烯催化剂的制备及其性能[J].石油化工,2014,43(6):643-648.

(编辑 邓晓音)

专题报道: 中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室董金勇课题组以埃洛石掺杂的高效 $M_gCl_2/TiCl_4$ 催化剂催化丙烯聚合制备了含($20\sim 200$) $\times 10^{-6}$ (w) 埃洛石的聚丙烯树脂(PP-HNT)。DSC 法研究PP-HNT树脂的等温结晶动力学的结果表明,相比于纯聚丙烯树脂,埃洛石掺杂后的 PP-HNT 树脂半结晶时间明显缩短,结晶速率常数增大。偏光显微镜表征树脂结晶形态的结果表明,与纯聚丙烯树脂相比,PP-HNT 树脂的晶核密度增大,球晶尺寸减小。见本期 415-420 页。

董金勇课题组简介:中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室董金勇课题组长期致力于烯烃聚合的基础与应用研究,以实现聚烯烃(聚丙烯、聚乙烯等)材料的高性能化和功能化为导向,在聚烯烃催化剂、烯烃聚合反应设计以及聚烯烃的原位合金化和纳米复合化等领域开展了创新的科研工作:提出并成功实践了将茂金属等单活性中心金属有机催化剂与高效 Ziegler – Natta 催化剂结合而制备功能性催化剂的策略;发展了多种特异性烯烃聚合反应,极大地拓展了聚烯烃的结构和组成范围;不断优化聚合方法,推进新结构、新组成的高性能/功能化聚烯烃的技术实用化;提出同步交联策略,实现聚丙烯催化合金分散相形态和尺度的有效控制,促进了聚烯烃原位合金化技术进步;提出纳米负载/掺杂催化剂策略,开辟了聚烯烃高性能化和功能化研究的纳米化学新领域。近十年来,在多项国家自然科学基金项目、国家"863"项目和中国科学院知识创新工程项目的支持下,该课题组在学术研究和技术开发两个方面都取得了一定的成绩,在国内外刊物上发表了百余篇科研论文,申请了数十项技术发明专利,建设了专门用于高性能/功能化聚烯烃聚合的功能性催化剂工业制备示范装置,与聚烯烃催化剂和聚合工业界密切联系,不断推进聚烯烃科学与技术的发展。