

Ziegler-Natta 催化剂的技术革新与产业演进

王立斌 李永华 张东梅 郝春波 姚秀超* 宁兴洋 王晓琪

北方华锦化学工业股份有限公司, 辽宁 盘锦 124000

[摘要] 齐格勒-纳塔催化剂自 20 世纪 50 年代问世以来, 作为聚烯烃工业的核心技术, 推动了聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 的大规模生产。其发展历程体现了从基础研究到工业化应用的跨越式进步, 并在催化效率、产物性能及工艺简化等方面不断突破。文中结合技术演进、市场驱动及未来趋势, 系统综述齐格勒-纳塔催化剂的发展历程与现状。

[关键词] Ziegler-Natta 催化剂; 聚乙烯; 聚丙烯; 烯烃聚合

DOI: 10.33142/ec.v8i3.15632

中图分类号: TQ325.14

文献标识码: A

Technological Innovation and Industrial Evolution of Ziegler-Natta Catalysts

WANG Libin, LI Yonghua, ZHANG Dongmei, HAO Chunbo, YAO Xiuchao*, NING Xingyang, WANG Xiaoqi
North Huajin Chemical Industries Co., Ltd., Panjin, Liaoning, 124000, China

Abstract: Since its introduction in the 1950s, Ziegler-Natta catalyst has been a core technology in the polyolefin industry, promoting the large-scale production of polyethylene (PE) and polypropylene (PP). Its development process reflects a leapfrog progress from basic research to industrial application, and constantly breaks through in catalytic efficiency, product performance, and process simplification. The article provides a systematic review of the development history and current status of Ziegler-Natta catalysts, taking into account technological evolution, market drivers, and future trends.

Keywords: Ziegler-Natta catalyst; polyethylene; polypropylene; olefin polymerization

引言

作为一个国家石化工业发展的重要标志, 聚烯烃工业的发展与技术革新与聚烯烃催化剂的发展有着极为密切的关系。在各种聚烯烃催化剂中, 目前应用最广泛的仍然是 Ziegler-Natta (Z-N) 催化剂。20 世纪 50 年代初, 烯烃、双烯烃配位聚合催化剂的发现, 是高聚物材料的一大里程碑, 开创了聚烯烃工业的新纪元^[1]。经过几十年的发展, 聚烯烃是目前世界上最重要的商品聚合物材料之一, 其产量约占整个高分子材料的三分之一, 聚烯烃工业也已经成为影响世界各国经济发展的重要的基础工业^[2]。本文将从以下几部分叙述 Z-N 催化剂的发展历程和未来方向。

1 技术演进: 五代催化体系的突破

Ziegler-Natta 催化剂名字的由来, 是因为 Karl Ziegler 和 Giulio Natta 两位科学家在 20 世纪 50 年代分别提出用于催化乙烯聚合的四氯化钛/三乙基铝 ($\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$) 体系催化剂^[3]和用于催化丙烯聚合的三氯化钛/一氯二乙基铝 ($\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$) 体系催化剂^[4], 并成功得到了聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 材料。二人因对烯烃聚合的划时代的杰出贡献, 于 1963 年共同获得了诺贝尔化学奖。之后经过后人几十年的不断研发与优化, 截至目前, Z-N 催化剂已开发了五代。

1.1 第一代 Z-N 催化剂

Natta 在 1954 年首次利用 AlEt_3 还原 TiCl_4 得到 $\delta\text{-TiCl}_3$, 然后以 $\delta\text{-TiCl}_3$ 与 AlCl_3 为主催化剂, AlEt_2Cl

为助催化剂, 形成了第一代 Z-N 催化剂。通过不断地探索, 人们发现 TiCl_3 作为活性物质, 其晶体一共有四种类型, 其晶型及晶体结构分别如图 1 和图 2^[5], 并且不同晶型 TiCl_3 在催化烯烃聚合时的作用效果也不同, 其中 $\delta\text{-TiCl}_3$ 对烯烃催化效能最好, 聚合的定向能力也最高, 而 $\beta\text{-TiCl}_3$ 对烯烃的催化效能以及定向能力是四种晶型中最低的, 而 $\alpha\text{-TiCl}_3$ 和 $\gamma\text{-TiCl}_3$ 在上述两性能上接近。形成这种现象的原因是 $\delta\text{-TiCl}_3$ 晶体属于无序的层间结构, 比表面积更大, 从而提升了活性中心的数量, 进而提升了其催化性能; 而 $\beta\text{-TiCl}_3$ 为有序的线型晶体结构, 比表面积较小, 晶体暴露的活性中心数量少, 因而催化活性较低^[6]; 如表 1。第一代催化剂的缺点是活性和等规度还较低, 活性仅为 $0.8\sim 1.2\text{ kg}/(\text{g cat})$, 还需要进行脱灰及脱无规物的后处理工序, 工艺流程复杂且成本较高。这一阶段奠定了钛基催化剂的基础, 但工业化效率有限。此后很长时间内, 研究的重点是提高催化剂的活性和立体定向能力^[7]。

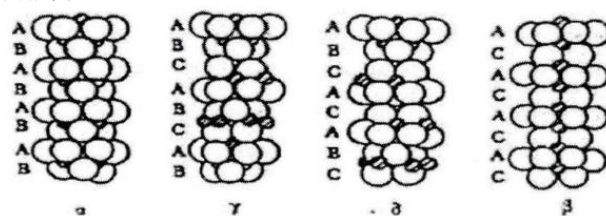


图1 TiCl_3 的四种晶型

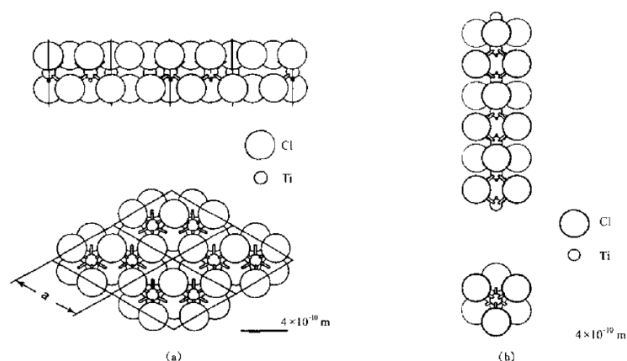


图2 (a) α 、 γ 和 δ - TiCl_3 的层状结构; (b) β - TiCl_3 的纤维状结构

表1 四种 TiCl_3 晶体的结构性能及制备方式

晶体类型	晶型结构	催化性能	制备方式
α - TiCl_3	层状结构, 六方密堆积	定向能力好	用氢或金属铝在高温下还原 TiCl_4
β - TiCl_3	线性结构, 六方密堆积	定向能力差, 聚合活性高	用烷基铝在 $<25^\circ\text{C}$ 下还原 TiCl_4
γ - TiCl_3	层状结构, 六方密堆积	定向能力与 α - TiCl_3 类似	用烷基铝在 $>25^\circ\text{C}$ 下还原 TiCl_4
δ - TiCl_3	层状结构, 六方密堆积, 属 α 和 γ 之间的混合型	定向能力好, 聚合活性高	先用 α 和 γ - TiCl_3 长时间研磨, 再将用醚处理过的 β - TiCl_4 在 65°C 用 TiCl_4 再处理

1.2 第二代 Z-N 催化剂

相比于第一代 Z-N 催化剂, 第二代 Z-N 催化剂主要有两大突破: 第一, 引入了给电子体以提升 PP 的等规度; 第二, 采用适当的工艺制得包含大量 δ - TiCl_3 微晶颗粒的催化剂粒子, 其比表面积由常规方法所得 TiCl_3 的 $30\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 提高到 $150\text{m}^2/\text{g}$, 这一技术突破使二代催化剂的聚合活性相较于一代提高了 $4\sim 5$ 倍, 代表性的第二代聚丙烯催化剂是 Solvay 催化剂^[8-10], 于 1975 年投入工业化生产。虽然第二代 Z-N 催化剂的研发初步解决了 PP 等规度低的问题, 并且催化剂活性也有了大幅提高, 但 δ - TiCl_3 微晶颗粒中绝大部分钛原子仍然是非活性的, 尤其是内部的钛原子只起到载体的作用而非活性中心^[11], 而且存在表面活性中心分布不均的问题, 致使聚合工艺仍需要有脱灰工艺等后处理系统, 以上不足仍大大制约了聚合产品的性能。

1.3 第三代 Z-N 催化剂

通过 Natta 等人的深入研究, 发现二代催化剂的 δ - TiCl_3 微晶颗粒仅有很小一部分钛原子具有有效活性, 它们主要分布在 δ - TiCl_3 微晶颗粒表面、边缘以及微晶缺陷处, 并且未参与反应的 TiCl_3 存在于聚合产物内对聚合物性能的不利影响巨大^[12], 因此如何提高 δ - TiCl_3 中 Ti 原子的利用率, 进一步提高催化剂活性成为面临的主要问题, 因此减小微晶颗粒尺寸或者寻找一个合适的、具有高比表面积的载体就成了问题的答案, 这也促进了负载型催化剂的出现。

60 年代末期, 科学家开发出了以氯化镁为载体的负载型催化剂^[13], 并在乙烯聚合上取得了巨大的成功, 为烯烃聚合时的催化剂实现了聚合物产品性能的跨越式提高, 这是由于 MgCl_2 与 TiCl_3 具有相同的晶型, 所以 MgCl_2 作为载体能有效地负载钛系活性中心, 同时提高催化剂在聚合过程中的聚合稳定性。此外, 氯化镁还能对钛系配合物起到活化作用, 这样能够使活性组分能够更好地分散在具有高比表面积的无定形 MgCl_2 上, 有效增加了催化剂活性中心的浓度, 亦可产生空配位^[14]。但受限于立体选择性不高, 因此尚无法应用于高等规度 PP 的生产中。后续开发出了氯化镁负载 TiCl_4 和单酯类内给电子体^[15], 结合 AlEt_3 , 在大大提升丙烯聚合活性的同时, 也实现了免除脱灰、脱无规产物的工艺。这一突破大幅降低生产成本, 推动了聚丙烯的工业化普及。

1.4 第四代 Z-N 催化剂

在第三代高活性、高定向性 Z-N 催化剂的基础上, Himont 公司开发出了 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ /邻苯二甲酸酯的主催化剂与 AlEt_3 /硅氧烷类外给电子体的助催化剂, 并且 MgCl_2 载体为具有高比表面积和孔隙结构规整的球形, 进一步提升了活性中心的分散性^[16]; 内给电子体能够通过空间位阻效应调控立体选择性, 外给电子体则增强了活性中心的稳定性^[17]。

通过对丙烯聚合条件的优化, 可以利用催化剂的复现效应(即聚合所得到的产物颗粒形貌为催化剂颗粒形貌的几何放大)^[18], 得到粒径在 $1\sim 5\text{mm}$ 的球形 PP, 同时聚合物等规度达 98% 以上, 分子量分布指数(M_w/M_n)窄至 $4.0\sim 4.5$, 彻底免去了脱灰、脱无规产物以及造粒处理的后处理工艺的同时还显著改善聚丙烯的机械强度和加工性能, PP 聚合过程的能耗降低了 $30\sim 50\%$ ^[19]。第四代催化剂在催化效率和产物性能上达到新高度, 能够精准调控聚合物结构, 使催化剂的发展由注重高活性、高定向性趋于注重产品系列化高性能化的转变, 也是当前主流技术。

1.5 第五代 Z-N 催化剂

第五代齐格勒-纳塔催化剂以二醚类与琥珀酸酯类内给电子体为核心技术, 通过分子结构创新实现了三大突破:

- (1) 环保性能升级: 采用非邻苯二甲酸酯类内给电子体(如琥珀酸酯), 规避了传统邻苯二甲酸酯类化合物的潜在环境风险, 符合欧盟 REACH 法规等环保要求^[20-22];
- (2) 活性显著提升: 催化活性达到 90kg PP/g cat 以上^[23-24], 较第四代催化剂($20\sim 60\text{kg PP/g cat}$)提升 $50\%\sim 300\%$, 显著降低单位聚烯烃生产的催化剂消耗量;
- (3) 工艺简化: 通过内给电子体构型精准控制, 实现活性中心自稳定化, 部分体系可无需外给电子体辅助^[25], 简化了催化剂配制流程。

2 关键技术进展

2.1 内给电子体结构创新

(1) 二醚类化合物[如 9, 9-二(甲氧甲基)茱]: 通过刚性平面结构与强配位能力, 优化钛活性中心的

立体选择性,使聚丙烯等规度稳定在 98.5%以上,同时降低链转移副反应;

(2)琥珀酸酯类化合物:作为邻苯二甲酸酯的环保替代品,其双酯基团通过空间位阻效应调控聚合动力学,兼具高活性和宽分子量分布特性(Mw/Mn 可达 8~12),适用于高熔体强度聚丙烯生产。

2.2 载体与制备工艺优化

(1)高比表面积 MgCl₂载体:采用溶胶-凝胶法或超临界干燥技术,载体比表面积提升至 300~400m²/g,促进活性中心均匀分散。

(2)原位负载技术:通过磺酸类化合物改性(如全氟辛基磺酸酯),增强过渡金属阳离子特性,提升乙烯单体配位速率,实现活性突破。

2.3 应用场景扩展

(1)高附加值聚烯烃生产:如北化院开发的 BCZ-308 催化剂^[26],直接合成熔体强度达 2.5cN 以上的聚丙烯,满足吹膜、中空成型等高端加工需求。

(2)共聚能力增强:通过双功能外给电子体设计(如烷基甲氧基硅/有机酸酯复合体系),实现乙烯-丙烯共聚反应中单体插入率的精准调控。

3 应用现状与市场驱动

3.1 工业应用的主导地位

聚丙烯生产:95%的聚丙烯采用齐格勒-纳塔催化剂,尤其在注塑、薄膜、纤维等领域占据绝对优势^[27]。

聚乙烯生产:约 45%的聚乙烯依赖该催化剂,尤其在管材和包装材料中^[28]广泛应用。

3.2 市场需求与产能扩张

中国 2022 年聚乙烯和聚丙烯产量分别为 2540 万吨和 2965 万吨,对应催化剂需求量约 1652 吨,预计 2026 年将增至 2892 吨,增长空间达 70%。

全球市场规模 2023 年达 53.06 亿元(人民币),预计 2029 年将以 3.30%的复合增长率增至 67.08 亿元,亚太地区(尤其是中国、印度)为主要增长引擎。

3.3 竞争格局

主要企业包括 Clariant、LyondellBasell、Sinopec 等,市场集中度较高(CR5 超过 60%)。新兴企业通过开发非邻苯二甲酸酯类环保催化剂(如琥珀酸酯)参与竞争。

4 未来挑战与趋势

4.1 技术挑战

茂金属催化剂的补充:茂金属催化剂虽在分子量精准控制上占优,但成本较高,目前仅作为齐格勒-纳塔体系的补充。

环保法规压力:邻苯二甲酸酯类内给电子体的潜在环境风险推动非邻苯二甲酸酯类替代品的研发。

4.2 创新方向

多功能催化剂设计:结合双金属中心或复合载体,实

现宽分子量分布与高共聚性能的平衡。

数字化工艺优化:通过 AI 模拟催化剂活性中心分布,提升工业化效率。

5 结论

Z-N 催化剂历经五代技术革新,在聚烯烃工业中持续占据主导地位。未来,通过环保型给电子体开发、工艺智能化及与茂金属体系的协同创新,其应用潜力将进一步释放。随着全球聚烯烃产能扩张与可持续发展需求,Z-N 催化剂的技术演进仍将是行业关注的核心议题。

[参考文献]

- [1]乔金樑,夏先知,宋文波,等.聚烯烃技术进展[J].高分子材料科学与工程,2014(2):125-132.
- [2]乔金樑.聚烯烃材料的研究开发进展[J].中国材料进展,2012(2):33-37.
- [3]ZIEGLER K,HOLZKAMP E,BREIL H,et al.The mulheim normal pressure polyethylene process[J].Angew Chem Int Ed,1955(3):67-541.
- [4]NATTA G,GORRADINI P,ALLEGRA G.Highly stereo-specific catalytic systems for the polymerization of α -Olefins to isotactic polymers[J].Journal of Polymer Science,1961,51(156):387-399.
- [5]赵秀秀.负载型 Ziegler-Natta 催化剂中给电子体对烯烃聚合的影响[D].辽宁:大连理工大学,2017.
- [6]林尚安,陆耘,梁兆熙.高分子化学[M].北京:科学出版社,1982.
- [7]Cossee P.Ziegler-Natta catalysis I.Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts[J].Journal of Catalysis,1964,3(1):80-88.
- [8]肖士镜,韩世敏,张书清,等.丙烯聚合络合催化剂形成过程的研究[J].高分子学报,1981,1(3):194-199.
- [9]BERNARD A,FIASSE B. Catalytic olefin polymerization[J].Eds:Keii T,Soga K. Kodansha Elsevier,1990(2):405.
- [10]张翠菊.索尔维型催化剂的丙烯聚合动力学研究[J].高分子学报,1980,1(4):214-218.
- [11]易海生.聚丙烯催化剂体系及聚合调控研究进展[J].广东化工,2022,49(17):94-66.
- [12]郭文琦,杨洪瑞,张震,等.助催化剂对 BCE 催化剂催化乙烯与 1-己烯共聚合的影响[J].合成树脂及塑料,2017,34(3):6-9.
- [13]SOGA K,KATANOSAKI,AKIMOTO Y,et al.Polymerization of α -Olefins with a Supported Ziegler-type Catalysts. I. Influence of Various Supports on the Polymerization Rate and the Tacticity of Polypropylene[J].Polymer Journal,1973,5(2):128-134.
- [14]崔伟松,李应文,义建军,等.球形氯化镁载体制备技

术进展[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 152-158.

[15] Soni V K, Rani R, Singh G. Advancing Ziegler-Natta catalysis with internal donors[J]. European Polymer Journal, 2025(4): 113741.

[16] GALLI P, VECELLIO G. Technology: driving force behind innovation and growth of Polyolefins[J]. Prog Polym Sci, 2001, 26(8): 1287-1336.

[17] Trivedi P M, Gupta V K. Progress in $MgCl_2$ supported Ziegler-Natta catalyzed polyolefin products and applications[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28(2): 45.

[18] 金茂筑, 吴长江, 王毅, 等. 用于制备高结晶聚丙烯的催化剂体系及其制法: CN97118992. 7[P]. 2002-04-28. [Z]

[19] 任合刚, 高魏, 高宇新, 等. 稀释剂对聚丙烯球形齐格勒-纳塔催化剂性能的影响[J]. 工业催化, 2015, 23(11): 922-925.

[20] 林小杰, 夏先知. 丙烯聚合用高效球形 Ziegler-Natta 催化剂制备工艺研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(3): 71-92.

[21] 凌永泰. 一种新型给电子体聚丙烯催化剂研究[J]. 石化技术, 2016, 23(10): 4-6.

[22] 李华姝, 张军伟, 王志武, 等. 以 9-烷氧甲基-茚甲酸酯作内给电子体的 Ziegler-Natta 催化剂[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(4): 40-44.

[23] 李华姝, 李树行, 张军伟. 丙烯聚合用 Ziegler-Natta 催化剂的内给电子体研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2014, 31(4): 80-84.

[24] 褚洪岭, 马国杰, 任合刚, 等. 二醚类 Ziegler-Natta 催化剂催化 1-丁烯聚合[J]. 合成树脂及塑料, 2013, 30(5): 5-9.

[25] Zhong W, Cai X, Shen X, et al. Effects of Internal Electron Donor on the Distribution of Active Centers and Their Intrinsic Reactivities in Propylene Polymerization with $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025(3): 6-8.

[26] 周俊领, 周奇龙, 徐秀东, 等. 温度对非塑化剂类 BCZ 催化剂聚合性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2023, 40(3): 1-5.

[27] 岳晓菲, 申宏鹏, 杨玮婧, 等. Ziegler-Natta 催化剂丙烯聚合性能对比研究[J]. 合成材料老化与应用, 2023, 52(5): 44-46.

[28] 高金龙, 张建纲, 王勇, 等. 乙烯聚合 Ziegler-Natta 催化剂在聚乙烯管材专用料的应用[J]. 合成材料老化与应用, 2023, 52(5): 74-76.

作者简介: 王立斌(1992—), 男, 蒙古族, 辽宁朝阳人, 硕士, 北方华锦股份有限公司化工研究院研究员, 研究方向: Ziegler-Natta 催化剂开发及烯烃聚合。