

齐格勒-纳塔催化剂载体的研究进展

姚秀超 王立斌 李春晖 郝春波* 刘全中 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 (Ziegler-Natta) 催化剂自发现以来, 在聚烯烃工业生产中占据核心地位。载体作为 Ziegler-Natta 催化剂的关键组成部分, 对催化剂的性能有着至关重要的影响。文中详细阐述了 Ziegler-Natta 催化剂载体的研究进展, 包括传统载体如氯化镁的结构、性能及改性方法, 新型载体如介孔分子筛、聚合物载体等特点与应用, 以及载体对催化剂活性中心分布、聚合活性、聚合物性能等方面的作用机制, 并对未来 Ziegler-Natta 催化剂载体的发展方向进行了展望, 旨在为高效聚烯烃催化剂的研发提供参考。

[关键词] 齐格勒-纳塔催化剂; 载体; 聚烯烃; 活性中心

DOI: 10.33142/ect.v3i3.15694

中图分类号: TQ325.14

文献标识码: A

Research Progress on Ziegler-Natta Catalyst Carriers

YAO Xiuchao, WANG Libin, LI Chunhui, HAO Chunbo*, LIU Quanzhong, NING Xingyang, WANG Xiaoqi

North Huajin Chemical Industries Co., Ltd., Panjin, Liaoning, 124000, China

Abstract: Since its discovery, Ziegler Natta catalysts have played a core role in the production of polyolefins in the industry. The carrier, as a key component of Ziegler Natta catalyst, has a crucial impact on the performance of the catalyst. The article elaborates in detail on the research progress of Ziegler Natta catalyst carriers, including the structure, properties, and modification methods of traditional carriers such as magnesium chloride, the characteristics and applications of new carriers such as mesoporous molecular sieves and polymer carriers, as well as the mechanism of action of carriers on the distribution of catalyst active centers, polymerization activity, polymer properties, etc. It also looks forward to the future development direction of Ziegler Natta catalyst carriers, aiming to provide reference for the research and development of efficient polyolefin catalysts.

Keywords: Ziegler-Natta catalyst; carriers; polyolefin; active center

引言

1953 年, 德国化学家 K. Ziegler 发现了以四氯化钛 (TiCl_4) 和三乙基铝 (AlEt_3) 为主要成分的催化剂体系, 可在常压下使乙烯聚合成高分子量的线型聚合物; 1954 年, 意大利化学家 G. Natta 将该催化剂体系用于丙烯聚合, 成功制得全同立构的结晶聚丙烯^[1]。这一重大发现开创了烯烃定向聚合的新领域, Ziegler-Natta 催化剂由此诞生, 并于 1963 年使两人共同荣获诺贝尔化学奖^[2]。

Ziegler-Natta 催化剂通常由过渡金属化合物 (主催化剂)、金属烷基化合物 (助催化剂) 和载体组成^[3]。其中, 载体不仅起到负载活性组分和内给电子体的作用, 还能显著影响催化剂的活性、聚合物的形貌、微观结构和性能^[4]。随着聚烯烃工业的不断发展, 对 Ziegler-Natta 催化剂性能的要求日益提高, 载体的研究也成为该领域的关键课题之一。

1 Ziegler-Natta 催化剂载体的作用

1.1 负载活性组分

载体为活性组分 (如 TiCl_4 等过渡金属化合物) 提供高比表面积的分散场所, 使活性组分能够高度分散在载体表面, 增加活性中心的数量, 从而提高催化剂的活性^[5]。

例如, 氯化镁 (MgCl_2) 作为常用载体, 其独特的层状结构能够有效地负载 TiCl_4 , 形成大量的活性中心。

1.2 影响活性中心的结构和分布

载体的表面性质、晶体结构等因素会影响活性中心在其表面的负载位置和分布状态^[6]。不同的活性中心可能使所制备催化剂在催化活性以及选择性方面具有较大的差异, 进而影响聚合物的微观结构和性能^[7]。如载体表面的缺陷、晶面取向等会导致活性中心的本征活性和立体选择性产生差异。

1.3 控制聚合物的形态和颗粒特性

在聚合过程中, 载体作为聚合物生长的模板, 对聚合物的形态和颗粒特性起着关键的控制作用。合适的载体能够使聚合物颗粒具有良好的形态、粒径分布和流动性, 有利于优化工业化生产工艺, 提升聚合物产品性能及稳定性。例如, 通过控制载体的粒径和孔径分布, 可以调节聚合物颗粒的大小和孔隙率^[8]。

1.4 提高催化剂的稳定性

载体能够增强活性组分与助催化剂之间的相互作用, 减少活性组分的流失和团聚, 从而提高催化剂的稳定性, 延长其使用寿命^[9]。在实际工业生产中, 催化剂的稳定性

对于连续化生产过程至关重要^[10]。

2 传统载体——氯化镁

2.1 MgCl_2 载体的结构与性能

MgCl_2 是 Ziegler-Natta 催化剂中应用最为广泛的载体^[11]。其晶体结构为六方晶系,具有典型的层状结构,层间通过范德华力相互作用^[12,13]。这种层状结构使得 MgCl_2 具有较大的比表面积,能够有效地负载过渡金属化合物。同时, MgCl_2 的化学性质相对稳定,保证了催化剂体系的稳定性。

2.2 MgCl_2 载体的改性方法

为了进一步提高 MgCl_2 载体的性能,研究人员采用了多种改性方法进行载体性能的调控^[14]。

(1) 表面处理:通过对 MgCl_2 载体表面进行化学处理,引入特定的官能团,改变其表面性质,增强与活性组分的相互作用^[15]。例如,用醇类或酯类化合物对 MgCl_2 表面进行处理,可在表面形成 Mg-O-C 键,改善活性组分的负载效果。

(2) 掺杂改性:向 MgCl_2 晶格中引入少量的其他金属离子(如 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 等),改变其晶体结构和电子性质,从而调控催化剂的性能。掺杂后的 MgCl_2 载体可能会产生新的活性中心或改变原有活性中心的电子云密度,影响聚合反应的活性和选择性^[1]。

(3) 纳米化处理:制备纳米级别的 MgCl_2 载体,可显著增加其比表面积和表面活性位点,提高活性组分的分散度,进而提高催化剂的活性和聚合物的性能^[16]。例如,采用溶胶-凝胶法、乳液法等制备的纳米 MgCl_2 载体,在聚合反应中表现出更高的活性和更好的聚合物形态。

3 新型载体

3.1 介孔分子筛载体

介孔分子筛具有规则有序的孔道结构、高比表面积(通常在 $600\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 之间)和可调节的孔径($2\sim 50\text{nm}$)^[17],为活性组分的负载提供了独特的空间环境。将其作为 Ziegler-Natta 催化剂的载体,能够有效地调控活性中心的分布,提高催化剂的活性和聚合物的性能^[18]。

以介孔分子筛 MCM-41 为载体,负载 TiCl_4 制备的催化剂用于乙烯聚合,与传统 MgCl_2 负载的催化剂相比,具有更高的聚合活性,且所得聚乙烯的分子量分布更窄。这是因为介孔分子筛的规整孔道限制了活性中心的生长和团聚,使得活性中心分布更加均匀,从而实现了聚合物链结构的有效调控。

3.2 聚合物载体

聚合物载体具有良好的柔韧性、可加工性和与聚合物的相容性,能够为活性中心提供独特的微环境。常见的聚合物载体有聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等^[19]。

采用聚合物载体负载 Ziegler-Natta 催化剂活性组分,在聚合过程中,聚合物载体与生成的聚合物之间具有

较好的亲和性,有利于聚合物的生长和形态控制。同时,通过对聚合物载体结构的设计和调控,可以实现对催化剂性能的精准调控^[20]。例如,合成含有特定官能团的聚合物载体,可增强与活性组分的相互作用,提高催化剂的活性和选择性。

3.3 其他新型载体

除了介孔分子筛和聚合物载体外,还有一些其他新型载体也在 Ziegler-Natta 催化剂研究中受到关注^[21]。

(1) 碳纳米材料:如碳纳米管、石墨烯等,具有高比表面积、良好的导电性和热稳定性^[22]。将其作为载体,能够提高催化剂的电子传递效率,改善活性中心的性能^[23]。例如,碳纳米管负载的 Ziegler-Natta 催化剂在乙烯聚合中表现出较高的活性和对聚合物微观结构的独特调控能力。

(2) 无机/有机复合载体:结合无机材料的稳定性和有机材料的功能性,设计合成无机/有机复合载体^[24]。例如,以二氧化硅为内核,包裹氰基化聚苯乙烯外壳的复合载体,可通过氰基化聚苯乙烯对二氧化硅孔道的修饰,实现聚合活性的平稳释放,并降低初生态聚乙烯分子链的缠结程度,改善聚合物的性能。

4 载体对催化剂性能及聚合物性能的影响机制

4.1 对活性中心分布的影响

载体的表面性质和结构决定了活性中心在其表面的吸附和负载方式^[25]。不同的载体表面存在着不同类型的活性位点,这些位点与活性组分的相互作用强度不同,导致活性中心在载体表面呈现出特定的分布状态^[26]。

在 MgCl_2 载体中, TiCl_4 倾向于负载在 MgCl_2 层间的缺陷位或边缘位点,形成不同活性和选择性的活性中心^[27]。而介孔分子筛载体的规整孔道结构限制了活性中心的分布范围,使其更加均匀地分散在孔道内表面,从而减少了活性中心的多分散性,有利于制备结构均一的聚合物。

4.2 对聚合活性的影响

载体通过影响活性中心的数量和本征活性来调控聚合活性^[28]。一方面,高比表面积的载体能够提供更多的活性中心负载位点,增加活性中心的数量,从而提高聚合活性^[29]。另一方面,载体与活性组分之间的相互作用会改变活性中心的电子云密度和空间结构,影响其对单体的吸附和插入能力,进而改变活性中心的本征活性。

例如,经过表面改性的 MgCl_2 载体,与活性组分形成更强的化学键合,优化了活性中心的电子结构,提高了其对单体的催化活性。而一些新型载体,如介孔分子筛,通过独特的孔道限域效应,增强了活性中心与单体之间的接触效率,也显著提高了聚合活性。

4.3 对聚合物性能的影响

载体对聚合物的微观结构(如分子量、分子量分布、立构规整性等)和宏观性能(如力学性能、加工性能等)有着重要影响^[30-32]。

(1) 分子量和分子量分布: 活性中心分布的均匀性直接影响聚合物的分子量分布^[33]。分布均匀的活性中心能够使聚合物链的增长速率较为一致,从而得到分子量分布较窄的聚合物^[34]。相反,活性中心的多分散性会导致聚合物链增长速率差异较大,产生宽分子量分布的聚合物^[35]。此外,载体与活性中心的相互作用还会影响聚合物链的增长和终止过程,进而调控聚合物的分子量。

(2) 立构规整性: 对于聚丙烯等具有立构规整性要求的聚合物,载体对活性中心的立体环境有着重要影响。合适的载体能够为活性中心提供特定的空间限制,使得单体在插入增长链时具有特定的取向,从而提高聚合物的立构规整性。例如,在以 $MgCl_2$ 为载体的聚丙烯催化剂中,内给电子体与 $MgCl_2$ 和 $TiCl_4$ 共同作用,形成特定的活性中心,可以有效地控制聚丙烯的全同立构规整度。

(3) 力学性能和加工性能: 聚合物的微观结构决定了其宏观的力学性能和加工性能^[36,37]。通过载体对聚合物微观结构的调控,能够改善聚合物的力学性能(如拉伸强度、冲击强度等)和加工性能(如流动性、热稳定性等)。分子量分布较窄的聚合物通常具有更好的加工性能,而立构规整性高的聚丙烯则具有较高的结晶度和良好的力学性能^[38]。

5 结论与展望

Ziegler-Natta 催化剂载体的研究取得了显著进展,从传统的 $MgCl_2$ 载体到各种新型载体的开发,不断推动着聚烯烃工业的发展。载体在负载活性组分、调控活性中心分布、控制聚合物形态和性能等方面发挥着关键作用。通过对载体结构和性能的优化,能够有效地提高催化剂的活性、选择性和稳定性,制备出具有更优异性能的聚烯烃材料。

未来,Ziegler-Natta 催化剂载体的研究将朝着以下几个方向发展:一是深入研究载体与活性组分之间的相互作用机制,从分子层面揭示载体对催化性能的影响规律,为载体的设计和优化提供更坚实的理论基础;二是开发新型高效载体,如具有特殊功能的纳米复合材料载体,进一步提高催化剂的性能和聚合物的质量;三是结合绿色化学理念,探索环境友好型载体的制备方法,降低催化剂生产和使用过程中对环境的影响^[39];四是针对不同聚烯烃产品的需求,设计定制化的载体,实现对聚合物结构和性能的精准调控,满足多样化的市场需求^[40]。相信随着载体研究的不断深入,Ziegler-Natta 催化剂将在聚烯烃工业中继续发挥重要作用,并为高性能聚烯烃材料的创新发展提供有力支撑。

【参考文献】

- [1] 姚敏. 聚丙烯球形催化剂载体废料回用工艺研究[D]. 北京:北京化工大学,2018.
- [2] 雷童. 亚胺镍配合物的制备及其催化烯烃聚合的研究[D]. 安徽:安徽大学,2023.
- [3] 谢克锋. Ziegler-Natta 催化剂机理的第一性原理研

究[D]. 甘肃:兰州大学,2016.

- [4] 赵寅虎. 活性炭负载 $[Cu(phen)I]_2$ 催化甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯[D]. 湖北:武汉工程大学,2025.
- [5] 杨瑜珂. 新型甲醛净化聚合物膜及纤维的研究[D]. 天津:天津工业大学,2011.
- [6] 刘武灿. 负载型过渡双金属氮化物催化性能研究[D]. 浙江:浙江工业大学,2005.
- [7] 陈晓雪. 负载型 Ziegler-Natta 催化剂催化苯乙烯和异戊二烯共聚合研究[D]. 山东:青岛科技大学,2021.
- [8] 胡徐腾,李振宇,牛慧,等. 聚丙烯釜内合金技术的研究进展[J]. 石油化工,2006(5):405-410.
- [9] 赵华. 钛改性 SBA 分子筛镍基催化剂及其 CO 选择性甲烷化性能[D]. 广东:华南理工大学,2020.
- [10] 李卓剑. 负载化离子液体催化 $CO_{2\text{sub}}>2\text{sub}</sub>$ 转化合成环状碳酸酯[D]. 辽宁:大连理工大学,2021.
- [11] 黄海波. $MgCl_2$ 载体的改性及其负载型 Ziegler-Natta 催化剂乙烯聚合的研究[D]. 浙江:浙江大学,2010.
- [12] 李若涵. 新型压力—离子双重响应型荧光功能材料的合成与性质研究[D]. 湖北:三峡大学,2015.
- [13] 孙晓宇. 无机纳米晶体的电子辐照重构和自组装行为的机理研究[D]. 北京:中国科学院大学,2025.
- [14] 陈怡欣,甄摇摇,陈瑞浩,等. 铂基纳米催化剂的制备及在加氢领域的进展[J]. 化工进展,2023,42(6):2904-2915.
- [15] 谭杰. 氮掺杂碳包覆 MOF 为前驱体氮化钛纳米管负载铂电催化甲醇[D]. 广东:广东工业大学,2023.
- [16] 寇智宁. 多相态条件下雷尼镍在环己烷连续脱氢反应过程中的催化活性和失活现象研究[D]. 浙江:浙江大学,2025.
- [17] 钟玲. Sn 掺杂 MCM-41 介孔分子筛的合成、表征及其催化环己酮 Baeyer-Villiger 氧化[D]. 湖南:湘潭大学,2008.
- [18] 任合刚. 含给电子体的 Ziegler-Natta 催化剂制备及其催化乙烯、 α -烯烃聚合研究[D]. 河北:河北工业大学,2009.
- [19] 余丽丽,姚琳,杨黎燕,等. 基于合成高分子的纳米药物载体的研究进展[J]. 化学与生物工程,2013,30(3):5.
- [20] 陈晟. 含离子液多孔有机载体的合成、表征及茂金属催化剂的负载[D]. 甘肃:西北师范大学,2025.
- [21] 孙志传. 锰基复合金属氧化物的制备及在乙酸甲酯催化燃烧中的应用[D]. 江苏:南京工业大学,2025.
- [22] 黄志成. 基于金属纳米复合材料的电化学生物传感器的制备及其在疾病检测中的应用[D]. 上海:上海交通大学,2020.
- [23] 雷永刚. 石墨烯量子点及非晶态钴掺杂硫化钼助催化

剂在光催化制氢中的应用研究[D]. 宁夏:北方民族大学,2025.

[24]张晴. 基于阳离子聚合物/氧化硅复合纳米药物/基因载体的设计,制备及应用[D]. 北京:北京化工大学,2017.

[25]刘连军,蔡金戈,刘斌,等. 不同载体负载 CuO 及其在 NO+CO 反应中吸附性质研究[J]. 第六届全国环境催化与环境材料学术会议论文集,2009(1):3.

[26]郑宇印,刘百军. 加氢精制催化剂研究新进展[J]. 工业催化,2003,11(7):6.

[27]李晓玮,崔亮,义建军,等. 丙烯聚合用 Z-N 催化剂磺酰基亚胺内给电子体的吸附机理[J]. 合成树脂及塑料,2018,35(6):9.

[28]赵慧坤,李惠萍,周歧雄. 二苯基二甲氧基硅烷对 α -烯烃聚合活性中心的影响[J]. 石油化工,2005,34(8):5.

[29]陈凤太. 含苯氧基/氮杂环配体的过渡金属配合物的合成及催化烯烃聚合反应的研究[D]. 上海:复旦大学,2007.

[30]陈明. LDPE 薄膜料的结构与性能研究[D]. 甘肃:西北师范大学,2015.

[31]占志良. 基于联立方程模型的乙烯淤浆聚合过程模拟与优化[D]. 浙江:浙江大学,2012.

[32]孙波. 微注塑制品成型工艺及微观力学性能研究[D]. 河南:郑州大学,2015.

[33]谢瑞金. 基于茂金属催化剂的丙烯聚合工程模型化研究[D]. 江苏:东南大学,2010.

[34]俞彬彬. 流化床反应器中的乙烯/1-辛烯气相共聚合[D]. 浙江:浙江大学,2025.

[35]靳由顺. 基于 Polymer plus 的聚乙烯新产品开发[D]. 浙江:浙江大学,2005.

[36]邵海洋. 结晶聚合物细观力学分析[D]. 河南:郑州大学,2010.

[37]宋涛. 高速拉伸过程中附生结晶对高分子纳米复合材料结构演变的影响[D]. 浙江:宁波大学,2025.

[38]康文倩,马宗立,高玉林,等. 耐热聚丙烯专用料的结构与性能[J]. 中国塑料,2020,34(7):4.

[39]张洪生. 浅谈化学工程技术在化学生产中的应用[J]. 工业,2025(3):12.

[40]孙维乙,郑海香. 大规模定制环境下的工程机械模块化设计策略[J]. CAD/CAM 与制造业信息化,2013(7):3.

作者简介:姚秀超(1987—),男,汉族,辽宁大连人,工学博士,北方华锦化学工业股份有限公司,研究方向:合成树脂开发、聚合物改性、催化剂开发、橡胶材料开发等。