

聚丙烯球状齐格勒-纳塔催化剂的研究进展

王晓琪 罗晓琳 郝春波 姚秀超* 付莹 王立斌 宁兴洋

北方华锦化学工业股份有限公司, 辽宁 盘锦 124000

[摘要] 作为全球产量最大的塑料之一, 聚丙烯的合成工艺以及先进催化剂的开发深刻地影响着化工行业。高效、可控且环境友好的生产过程中, 齐格勒-纳塔催化剂扮演着至关重要的角色。文中讨论了近年来球形齐格勒-纳塔催化剂 (Z-N 催化剂) 在聚丙烯中的研究进展。我们从 Z-N 催化剂的作用机理和组成入手, 分析其催化体系对聚丙烯性能的影响, 并结合国内外 Z-N 催化剂应用情况进行探讨。针对当前工业上的一些挑战, 总结了未来齐格勒-纳塔催化剂的可能发展方向。

[关键词] 聚丙烯; 齐格勒-纳塔催化剂; 催化活性; 活性中心

DOI: 10.33142/nsr.v2i1.15902

中图分类号: TQ325.14

文献标识码: A

Research Progress on Spherical Ziegler-Natta Catalysts for Polypropylene

WANG Xiaoqi, LUO Xiaolin, HAO Chunbo, YAO Xiuchao*, Fu Ying, WANG Libin, NING Xingyang

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

Abstract: As one of the world's largest plastic producers, the synthesis process of polypropylene and the development of advanced catalysts have a profound impact on the chemical industry. Ziegler Natta catalysts play a crucial role in efficient, controllable, and environmentally friendly production processes. The article discusses the research progress of spherical Ziegler Natta catalysts (Z-N catalysts) in polypropylene in recent years. We start with the mechanism and composition of Z-N catalyst, analyze the influence of its catalytic system on the performance of polypropylene, and explore the application of Z-N catalyst at home and abroad. In response to some of the current challenges in the industry, the possible development directions for future Ziegler Natta catalysts have been summarized.

Keywords: polypropylene; Ziegler-Natta catalyst; catalytic activity; active center

引言

聚丙烯是常见的五大树脂之一, 属于聚烯烃材料, 其性能十分优异。PP 材料无毒、加工简便, 具备良好的热稳定性和可回收性, 因此广泛用于科学研究、工业、农业及日常生活。

PP 行业的发展与催化剂研究进展息息相关, 而催化剂技术的提升也是 PP 行业快速发展的关键原因之一^[1]。目前, 主要使用的聚丙烯树脂催化剂包括齐格勒-纳塔 (Z-N) 催化剂、茂金属催化剂以及后过渡金属催化剂。其中, Z-N 催化剂因其活性高、产物颗粒形态好、易于加工、成本低且稳定性佳, 长期在聚丙烯生产中占据主导地位, 适合大规模连续生产。

Z-N 催化剂是一种重要的烯烃聚合催化剂, 由德国化学家卡尔·齐格勒和意大利化学家朱利奥·纳塔在 20 世纪 50 年代开发出来。这一催化剂彻底改变了聚烯烃产业, 使得高密度聚乙烯 (HDPE) 和等规聚丙烯 (iPP) 的工业化制造成为可能。经过几十年的发展, Z-N 催化剂现已发展到第五代, 主要用于丙烯聚合。目前, 在聚丙烯树脂工业中广泛应用的是负载型 Z-N 催化剂, 这类催化剂具有独特的球形结构, 不仅继承了传统齐格勒-纳塔催化剂的核心特点 (由过渡金属化合物如氯化钛和有机铝化合物如三乙基铝组成), 还拥有独特的物理形态和卓越的聚

合性能。

本文介绍了近年关于聚丙烯用球形 Ziegler-Natta (Z-N) 催化剂的研究进展。在详细分析这些催化剂作用机理的同时, 探讨了它们对聚丙烯性能的影响。此外, 还结合国内外在聚丙烯中应用球形 Z-N 催化剂的现状, 关注目前面临的挑战及未来的发展前景。这将为聚丙烯树脂行业的可持续发展提供技术参考。

1 Z-N 催化剂的作用机理

(1) 催化剂活性中心的形成

球形的齐格勒-纳塔催化剂一般是由一些过渡金属物质 (比如四氯化钛, TiCl_4) 还有有机铝 (比方说三乙基铝, AlEt_3) 组合成的。在做这个催化剂的时候, 首先需要把 TiCl_4 附着在一个像氯化镁这种球形载体上面, 才能得到那些分散度很高的活性点。 MgCl_2 不光能够提供相当大的表面积, 还能和 TiCl_4 需合作用以达到稳定好这些活性点的目的。在我们开始聚合反应之前, 助催化剂有机铝要和 TiCl_4 进行互动, 使得其中的钛被还原为具有低价态的 Ti, 形成了烷基化的活性中心。这些所谓活性中枢就是整个聚合反应的基础, 它们可以跟丙烯单体发生某种程度上的配位, 接着就引发了一连串的聚合现象。

(2) 单体的配位与插入

丙烯单体通过配位插入机制进行聚合。首先, 丙烯分

子的双键与过渡金属活性中心 (Ti) 发生配位作用, 从而形成-络合物。这种作用削弱了丙烯双键的电子云密度, 使它更容易受到金属-碳键的攻击。接下来, 丙烯单体插入到 Ti-烷基键中, 生成一个新的 Ti-C 键, 并释放出聚合链。这个过程称为“插入聚合”, 是齐格勒-纳塔催化剂反应的关键步骤。

在球形催化剂中, 活性中心高度分散且载体表面结构均匀, 因此丙烯单体的配位和插入过程更加有效。此外, 这些催化剂的形态特点使得单体能够更加均匀地扩散至颗粒表面和内部, 从而提高了聚合反应的速度和一致性。

(3) 链增长

聚丙烯的合成中, 链增长是一个关键步骤。每次丙烯单体插入后, Ti-烷基键会在活性中心重新形成, 以准备下一个单体的插入。这一过程不断重复, 使得聚合物链逐渐延长。球形齐格勒-纳塔催化剂的独特之处在于其能够精确控制链增长的方向和速率。此外, 通过调整催化剂的组成以及反应条件 (如温度、压力和单体浓度), 可以调控聚合物的分子量分布及立构规整性。

(4) 立体选择性控制

齐格勒-纳塔催化剂具有显著的立体选择性, 能够控制丙烯单体的插入方式。这种选择性有助于合成特定立构规整性的聚丙烯。当丙烯单体插入 Ti-C 键时, 可以呈现出不同的取向, 如头-尾插入或头-头插入。由此生成等规聚丙烯 (iPP)、间规聚丙烯 (sPP) 或无规聚丙烯 (aPP)。

(5) 链终止与聚合物颗粒的形成

链终止是聚合反应的最终步骤, 可以通过-氢消除或链转移反应进行。在-氢消除期间, 来自聚合物链的氢原子会移动到金属活性中心, 同时放出具有末端双键的聚合物链。另一方面, 在链转移反应中, 聚合物链会转移至另一个单体分子或助催化剂, 从而停止链的增长。在球形催化剂中, 由于活性中心高度分散和载体结构均匀, 链终止过程更加可控, 因此, 可生产出分子量分布较窄的聚合物。此外, 球形催化剂的独特形态有助于聚合物颗粒在生长过程中维持规则的球形结构。这种形态不仅便于后续加工和处理, 还有助于提升聚合物的堆积密度和流动性。

2 催化体系对 PP 性能影响

2.1 载体

Z-N 催化剂的常见载体有二氧化硅、氧化铝和氯化镁, 其中无水氯化镁因其高表面积和良好的分散性而被广泛应用。高活性催化剂的制备, 要求活化载体, 分物理法、化学法两种处理方法进行处理。物理研磨法是早期制备高效载体催化剂的方法, 生产方法简单, 但是制备出的催化剂活性及立体定向性较差, 且颗粒形貌难以控制, 粒径分布不均匀。目前主要采用化学反应法, 化学反应法对氯化镁晶格的破碎作用是延长球磨时间达不到的。毛炳权等^[2]利用化学法研制球状催化剂, 不经脱醇处理, 采用高速搅

拌制备出的催化剂过程简单。但球状 $MgCl_2$ 制备出的催化剂在聚合过程中易发生破碎产生细分, 通过将 SiO_2 和 $MgCl_2$ 复合后, 在保证催化活性的同时, 细分有明显降低。姜涛^[3]等使用含有 $MgCl_2$ 和 SiO_2 的醇悬浮液通过喷雾干燥制备出 $MgCl_2/SiO_2$ 络合物载体, 该载体制备出的催化剂具有高活性和高立体特异性, 聚合出的聚丙烯复制了催化剂的形态而具有良好的晶粒形态。

(2) 给电子体

在 Z-N 催化剂的发展历程中, 给电子体发挥了关键的作用。它能够改变催化剂的特性^[4]、调节聚丙烯的等规度^[5-6]和结晶度, 同时调节聚合物的分子量及其分布, 从而影响聚合物的性能。通常, 将在主催化剂制备时添加的给电子体称为内给电子体, 而在聚合过程中添加的则被称为外给电子体。

内给电子体的引入旨在提高聚丙烯的立体选择性, 改善钛的分布状态以及优化催化剂晶体的内部结构。目前, 主要使用的内给电子体包括单酯类、二酯类和二醚类等。单酯类以苯甲酸乙酯和对甲基苯甲酸乙酯为代表。Sacchi 等^[7]研究发现, 在 Z-N 催化体系中适量加入苯甲酸乙酯可提升聚合物的等规度。随着研究的深入, 人们认识到二酯类可以使催化剂活性更高且聚合速度更加平稳。据 Soga 等^[8]人解释, 这可能是因为二酯的两个酯基能与钛原子和镁原子进行配位, 增强了催化剂表面的络合作用, 因此在聚合期间表面损失较小, 因而二酯类比单酯类表现出更优异的性能。二醚类内给电子体由 Himont 公司于 1990 年首次提出, 该类型的内给电子体用于丙烯聚合时, 无需额外添加外给电子体即可获得高等规度的聚丙烯。

在催化丙烯聚合过程中, 外给电子体通常被添加以增强活性中心的立体定向性^[9]。目前, 外给电子体主要分为五种类别, 包括芳香族羧酸酯类^[10]、有机胺类^[11-12]、烷氧基硅烷类^[13-15]、醚类和杯芳烃类^[16]。其中, 工业上使用较多的是烷氧基硅烷类。Sacchi 等^[17]对硅氧烷作为外给电子体进行了研究, 他们分析了其空间位阻以及烷基大小与数量对聚丙烯性能的影响。结果显示, 除了甲基三乙氧基硅烷之外, 其他外给电子体都能积极提升聚丙烯的性能, 提高聚合物的立构规整度。此外, 李等^[18]发现, 通过复合使用两类外给电子体, 可以在保持高活性的同时制备出高等规、高熔融指数的聚丙烯。

2.2 助催化剂

在负载型 Ziegler-Natta 催化剂中, 烷基铝 (如三乙基铝、三异丁基铝等) 是一种常用的助催化剂, 主要用于活化催化剂。具体来说, 它能还原 Ti^{4+} 至 Ti^{3+} 并使钛发生烷基化。大量研究表明, 烷基化合物的络合能力直接影响催化剂的活性, 同时, 其金属直径也对聚丙烯的等规立构度产生一定影响。徐等^[19]探讨了助催化剂浓度对催化体系聚合行为的影响, 发现增加 Al/Ti 比可以提升含电子配体的

催化反应活性,这与 Langmuir-Hinshelwood 模型中的竞争吸附理论一致。此外,钟等^[20]研究了不同助催化剂对丙烯聚合的作用。他们的结论是,当使用 Hex_3Al 这样还原和络合作用较弱的烷基铝作为助催化剂时,可得到很高的立构选择性和反应活性。

3 聚丙烯用 Z-N 催化剂的工业化应用情况

在工业化应用中,球形 Z-N 催化剂主要用于丙烯聚合工艺中的气相法、液相本体法和浆液法。它的球状颗粒能显著改善反应器内的流动性和传质性能,从而提高反应的均匀性与稳定性。这些催化剂的具体工艺应用如下:

3.1 气相法工艺

气相法是当前聚丙烯生产的主要技术之一。在流化床中使用球形催化剂可以实现高效的聚合,因为催化剂能够均匀分布,生成规则且堆积密度高的聚丙烯颗粒,无需额外造粒即可直接加工^[21]。国际代表性的工艺包括 Unipol、Novolen、Spheripol-II 等。其中, Ucat-M 和 Ucat-J 系列是 Unipol 工艺的主流催化剂,而 Ucat-J 因其优异的储存稳定性和高催化活性尤为突出。

3.2 液相本体法工艺

该工艺以液态丙烯作为反应介质,球形催化剂表现出良好的分散性与高度活性,可以生产出高纯度、高等规度的聚丙烯产品。三井 CX 工艺、Spheripol 和 Borstar 是在国际上有代表性的技术。目前,在国内广泛应用的催化剂包括 BCE-S、XYH 以及 PSE-200 等。

3.3 浆液法工艺

采用惰性溶剂(如己烷)作为反应介质,该方法允许球形催化剂即便在低温下仍保持高活性,因此适宜生产高抗冲共聚聚丙烯等特殊产品。国际上的典型工艺有 Hostalen、Hypol 和 Natta 等。当下,常用的催化剂有 TH 系列和 Avant Z501,其中, Avant Z501 为 TH 系列的改进产品。

3.4 组合工艺

这种工艺结合了液相本体法和气相法的优点,无论在何种反应器中,球形催化剂都具卓越性能,灵活支持各种产品的生产,如均聚聚丙烯、无规共聚聚丙烯及高抗冲聚丙烯。Spherizone 和 Borstar 是具有代表性的工艺。

4 聚丙烯用 Z-N 催化剂发展展望

使用负载型 Z-N 催化剂制造的聚丙烯因外观优越,逐渐取代了传统均相 Z-N 催化剂。然而, Z-N 催化剂存在一些限制,如对极性单体耐受性较差,同时催化活性中心分布不均等。因此,为改善这些不足,需要在未来不断改进。具体措施包括加强自主研发内外给电子体,以及优化催化剂的制备工艺,这不仅能减少污染,还可以提升催化剂的活性,从而生产出性能更加优异的聚丙烯树脂。

[参考文献]

[1]姜涛,赵权江,陈红霞,等.聚丙烯生产技术进展[J].化工生产与技术,2001,8(4):39-41.

[2]毛炳权,杨菊秀,李珠兰,等.烯烃聚合用的球形催化剂:CN93102795.0[P]1994-09-07.

[3]Jiang T, Chen W, Zhao F, et al. Preparation of porous spherical $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ complex support as precursor for catalytic propylene polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(3): 1296-1299.

[4]Chadwick J C. Advances in propene polymerization using MgCl_2 -supported catalysts[J]. Fundamental aspects and the role of electron donors. Macromol. Symp, 2001(173): 21-35.

[5]Sacchi M C, Forlini F, Tritto I, Locatelli P, Morini G, Baruzzi G, Albizzati E. Stereochemistry of the initiation step in Ziegler-Natta catalysts containing dialkyl propane diethers a tool for distinguishing the role of internal and external donors[J]. Macromol. Symp, 1995(89): 91-100.

[6]Soga K, Shiono T, Doi Y. Influence of internal and external donors on activity and stereospecificity of Ziegler-Natta catalysts[J]. Macromol. Chem. Phys, 1988, 189(7): 1531-1541.

[7]Sacchi M C, Tritto I, Shan C J, Mendichi R, Noristi L. Role of the pair of internal and external donors in MgCl_2 -supported Ziegler-Natta Catalysts[J]. Macromolecules, 1991, 24(26): 6823-6826.

[8]Soga K, Shiono T, Doi Y. Influence of internal and external donors on activity and stereospecificity of Ziegler-Natta catalysts[J]. Macromol. Chem. Phys, 1988, 189(7): 1531-1541.

[9]Eceevskaya L G, Mohandas T P, Bukatov G D, et al. Effect of phenyltriethoxysilane as external donor on the microstructure of ethylene-propylene copolymers[J]. Polymer Bulletin, 1993(31): 69-74.

[10]Lee D H, Jeong Y T, Soga K, et al. Propylene polymerization with $\text{Mg}(\text{OEt})_2/\text{benzoyl chloride}/\text{TiCl}_4$ -triethyl aluminum/external donor catalyst systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993(47): 1449-1461.

[11]Sacchi M. The function of amines in conventional and supported Ziegler-Natta catalysts[J]. European Polymer Journal, 1988(24): 137-140.

[12]Chadwick J C, Miedema A, Ruisch B, et al. Effects of procatalyst composition on the stereospecificity of a Ziegler-Natta Catalyst system[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1992(193): 1463-1468.

[13]Coutinho F, Maria L. Influence of internal and

external donors on activity and stereospecificity of Ziegler-Natta catalysts[J]. European Polymer Journal, 1988(189):1531-1541.

[14]HÄRKÖNEN M, SEPPÄLÄ J, VÄÄNÄNEN T. Effect of the structure of external alkoxy silane donors on the polymerization of propene with high activity Ziegler-Natta Catalysts[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1989(190):2535-2550.

[15]HÄRKÖNEN M, SEPPÄLÄ J. External silane donors in Ziegler-Natta catalysis. An approach to the optimum structure of the donor[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1991(192):2857-2863.

[16]Kemp R, Brown D, Lattman M. Calixarenes as a new class of external electron donors in Ziegler-Natta polypropylene catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 1999(149):125-133.

[17]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.

[18]李彦鹏,黄河,张荣,等. 外给电子体对丙烯聚合的影响[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 1(52):46-51.

[19]徐君庭,封麟先,杨士林. 丙烯聚合高效负载型 Ziegler-Natta 催化剂 Al/Ti 比和聚合温度的影响[J]. 石油化工, 1998, 2(6):411-414.

[20]钟赤峰,高明智,毛炳权. 丙烯聚合用 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ 催化剂的研究-聚合温度和烷基铝的影响[J]. 高分子学报, 2006(1):141-144.

[21]李华姝,张军伟,王志武,等. 以 9-烷氧甲基-芴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.

作者简介: 王晓琪(1997—), 女, 满族, 辽宁本溪人, 研究员, 北方华锦化学工业股份有限公司化工研究院, 研究方向: 聚烯烃催化剂; 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。