

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.023

双峰聚乙烯淤浆进料催化剂研究

余世炯,肖明威,叶晓峰

(上海市聚烯烃催化技术重点实验室,上海化工研究院,上海 200062)

摘要:介绍了双峰聚乙烯淤浆进料催化剂(BCS)的制备工艺。对 BCS 催化剂制备过程中母液组分和析出成型工艺进行了详细地研究,考察了母液组成、析出剂、气相 SiO_2 和环醚类给电子体以及卤代烷烃等关键因素对催化剂性能的影响。结果表明,采用 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OR})_2$ 和钛酸酯类化合物组成催化剂母液,加入适量的气相 SiO_2 和环醚类给电子体,采用氯化烷基铝为析出剂,在卤代烷烃的存在下析出成型,能够得到颗粒形态和聚合动力学性能最优的 BCS 催化剂。

关键词:双峰聚乙烯;淤浆进料;催化剂

中图分类号:TQ316.24 文献标识码:A 文章编号:1001-3539(2015)11-0099-05

Study on Slurry Feed Catalyst for Bimodal Polyethylene

Yu Shijiong, Xiao Mingwei, Ye Xiaofeng

(Shanghai Key Laboratory of catalysis technology for Polyolefin, Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

Abstract : The develop of slurry feed catalyst for producing bimodal polyethylene(BCS) was introduced. The precursor solution composition and precipitation process during the preparation of BCS catalyst were investigated in detail. The influence of key factors such as precursor solution composition, precipitation agent, fumed silica, the cyclic ether electron donor and halogenated hydrocarbons on the performance of the catalyst was studied. The results show that by using MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{OR})_2$ and titanate compound to prepare catalyst precursor solution, adding appropriate amount of fumed silica and cyclic ethers and using alkyl aluminum chloride as precipitation agent in the presence of halogenated alkane, the best catalyst with excellent particle morphology and polymerization kinetic performance will be got.

Keywords : bimodal polyethylene ; slurry feed ; catalyst

双峰分子量分布聚乙烯(PE)是指分子量分布曲线呈现两个峰值的 PE 树脂,且共聚单体短支链集中在高分子量部分。普通 PE 分子量越高,树脂的物理力学强度就越好,但加工性就变差,难以两全。双峰 PE 在提供高分子量部分保证材料力学性能的同时,合理地引入了适量的低分子量部分用以改善材料加工性,因此使 PE 产品兼具了良好的物理性能和加工性能,是目前高性能 PE 的重要发展方向之一。同时,双峰 PE 与普通单峰分子量分布的 PE 相比,共聚单体在分子主链上呈反向分布,因此具有突出的耐环境应力开裂和抗冲击性能,而且加工过程中产率高、能耗低,产品性能也更加稳定^[1]。图 1 为双峰 PE 与普通 PE 的对比。

串联多反应工艺被广泛用于双峰 PE 的生产,上海石化引进建设的 Borealis 公司 25 万 t/年 Borstar 工艺装置是其典型代表。该工艺是一种环管反应器与气相流化床反应器结合生产双峰 PE 的工艺技术。整个工艺装置包括 3 个反应器,

通过调节不同反应器中的原料组成和工艺条件,实现对 PE 分子量分布的调节和共聚单体分布的灵活调节,能够生产吹塑、薄膜、管材和电线电缆等密度范围为 $0.922 \sim 0.960 \text{ g/cm}^3$ 全密度双峰专用 PE。Borstar[®] 双峰 PE 工艺流程见图 2 所示^[2]。

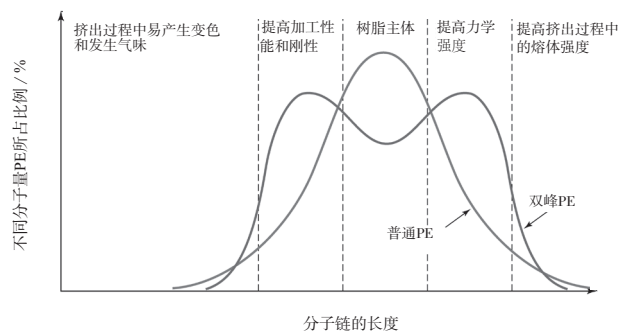


图 1 双峰 PE 与普通 PE 树脂的对比

笔者所在研究小组历时 3 年研制成功双峰 PE

联系人:余世炯,高级工程师,主要从事乙烯聚合催化剂的研究
收稿日期:2015-08-29

淤浆进料催化剂(BCS),拥有自主知识产权的制备技术,在上海石化获得稳定应用^[3]。

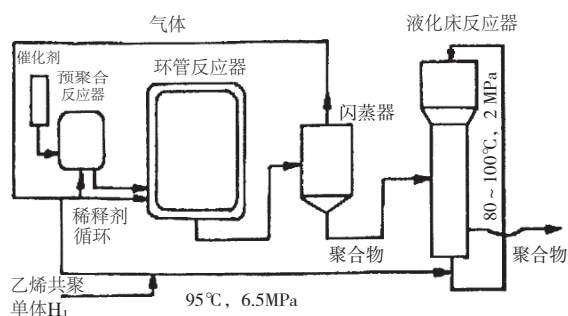


图2 Borstar® 双峰 PE 工艺流程示意图

近年, Borealis 公司推出了新一代无惰性载体的淤浆态高活性催化剂,活性相比目前的 BCS 催化剂提高了 1~2 倍,这使 Borstar 工艺的生产能力大大提高,生产成本下降。而且淤浆态催化剂进料技术更可靠和更容易控制,尤其在高压差情况下能精确计量和控制催化剂的加入量从而使聚合反应更加平稳高效。同时,采用该新型催化剂也使 Borstar PE 工艺和产品具有更好的表现。首先,通过对双峰/多峰分子量分布 PE 的分子设计开发了一系列新的线型低密度 PE、中密度 PE 和高密度 PE 的产品牌号,可以用来满足用户的特定要求。其次新型催化剂的活化处理、计量和注入方式的改善减少了生产步骤、降低了能耗,大幅度提升了装置产能。采用淤浆态高活性催化剂技术还降低了产品灰分,改善了材料的透明性和加工性能。通过技术创新, Borstar 工艺进一步扩大了 PE 产品范围,具备了更强的商业竞争力^[4]。

因此,上海化工研究院在固体双峰 PE 催化剂制备技术的基础上进一步创新,研究了新型 BCS 型的双峰 PE 淤浆进料催化剂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MgCl₂: 分析纯,日本丸安产业株式会社;

气相 SiO₂: SiO₂ ≥ 99.5%,美国卡伯特公司;

四氯化钛: 化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

磁力搅拌聚合反应釜: XDL-02/10 型,设计压力 10 MPa,北京先达力科技公司;

分光光度计: 722S 型,上海精密科学仪器有限公司;

激光粒度仪: MasterSize 2000 型,英国 Malvern 公司;

场发射扫描电镜: Merlin Compact 型,德国 Zeiss 公司;

熔体流动速率(MFR)仪: 7021 型,意大利 Ceast 公司;

凝胶渗透色谱仪: PL-GPC-220 型, PolymerLab 公司。

1.3 BCS 催化剂制备

在 MgCl₂, Mg(OR)₂ 和钛酸酯类化合物反应形成母液中加入气相 SiO₂ 和环醚类给电子体,采用氯化烷基铝在卤代烷烃的存在下进行低温析出成型,析出固体经过清洗后与四氯化钛进行接触反应,清洗干燥后得到 BCS 催化剂。催化剂固体颗粒按照一定的固含量配比与惰性矿物油混合形成淤浆态催化剂^[5]。

由于 BCS 催化剂是分散在惰性矿物油中,因此不必采用传统固体催化剂的浸泡加料的方式,完全可以采用特殊设计的计量泵形式的加料系统,实现催化剂的精确计量和连续无脉冲加料。

1.4 BCS 催化剂聚合评价

用净化后氮气充分置换磁力搅拌聚合反应釜中的空气。然后在氮气保护下,依次在釜中加入己烷 1000 mL,助催化剂三乙基铝 1.0 mL 和经过准确称量的 BCS 催化剂样品。持续通入净化后的乙烯,控制聚合压力为 1.0 MPa。用恒温水浴升温至 85°C,搅拌转速为 400 r/min,聚合反应 2 h。反应结束后冷却泄压,取出试料,经过滤、干燥得到最终聚合产品。如果是加氢聚合反应,可在通入乙烯前加入一定量的经过净化的氢气,关闭氢气进口阀,然后再持续通入乙烯。

催化剂聚合动力学测定: 整个聚合反应过程中使用质量流量计记录乙烯瞬时流量和累积流量,以时间为横坐标,瞬时流量为纵坐标绘制聚合动力学曲线。

1.5 BCS 催化剂主要组分含量测定

催化剂样品预处理: 以酸性萃取液从催化剂上萃取出镁、钛、铝、氯进行测定。在 500 mL 锥形瓶中,用移液管吸取 100 mL 0.5N 硫酸溶液,在氮气气氛下加入准确称量的催化剂,磁力搅拌混合 20 min 后静置,待溶液与固体颗粒完全分离后,抽取上层清液进行分析。

Mg 的测定: 在 pH=10 的碱性条件下采用

EDTA(乙二胺四乙酸二钠)络合滴定法进行测试。用铬黑 T 作指示剂,溶液呈现蓝色即为终点。

Ti 的测定:使用比色法测定。酸性萃取液中的钛离子与 3% H_2O_2 生成黄色的络合物,该络合物在 420 nm 波长下可用分光光度计比色测定。

Al 的测定:在 pH=4.5 条件下,采用 EDTA 络合滴定法进行测试。

Cl 的测定:采用电位滴定法,用 AgNO_3 溶液滴定酸性萃取液中的氯离子,用终点电位来确定滴定终点。

1.6 催化剂颗粒形态的表征

使用 Malvern 公司的 MasterSize 2000 型激光粒度仪,检测器是 SCIROCCO 2000 来测试催化剂的粒度分布曲线,并得到 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 粒度数据。

使用 Zeiss 公司 Merlin Compact 场发射扫描电镜观察催化剂颗粒形态。

1.7 PE 性能表征

MFR:按照 GB/T 3682-1983 进行,计算熔融 PE 在 190℃ 和 2.16 kg 载荷下,10 min 通过标准口模的质量;

PE 密度:按照 GB/T 1033-1986 测定;

PE 堆积密度:按照 GB/T 1636-1979 测定;

PE 细粉含量:用标准筛进行筛分,计算直径大于 75 μm 的细粉颗粒所占的质量百分比;

PE 分子量分布:使用凝胶渗透色谱仪测定,以 1,2,3-三氯苯为淋洗液(含质量分数 0.1% 的抗氧剂),在 150℃ 下进行。测试采用宽分子量分布 PE 作为标样,104,105,106 和 107 凝胶谱柱,淋洗液流速 1.00 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 母液组分对 BCS 催化剂性能的影响

在 Ziegler-Natta 催化剂中采用不同的起始镁化合物,通过不同的化学方法反应形成活性 MgCl_2 ,对最终催化剂的性能起到决定性的影响。试验中采用了 3 种不同的镁化合物合成路线,考察了所得到催化剂的性能。采用不同镁化合物类型的催化剂聚合结果见表 1。

镁化合物 1:按照文献 [6] 方法制备 $\text{Mg}(\text{OR})_2$ 镁化合物溶液。

镁化合物 2:按照文献 [7] 中的方法制备含有 MgCl_2 和 $\text{Mg}(\text{OR})_2$ 的复合镁化合物溶液;

镁化合物 3:在镁化合物 2 中进一步添加一定量的钛酸酯类化合物进行改性。

表 1 采用不同镁化合物类型的催化剂淤浆聚合结果

试样编号	Mg 催化剂类型	$\text{MgCl}_2 / \text{Mg}(\text{OR})_2$	BET 表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	聚合效率 / $(\text{gPE} \cdot \text{gcat}^{-1})$	堆积密度 / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	MFR / $(\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1})$
1 [#]	1		151.22	20 684		
2 [#]		1 : 2.5	139.12	16 207	0.289	11.60
3 [#]	2	1 : 2.0	149.90	17 345	0.284	9.58
6 [#]		1 : 1.5	179.40	18 688	0.318	7.75
26 [#]	3		135.64	19 299	0.350	11.32

注:反应总压 1.0 MPa, $\text{H}_2 / \text{C}_2\text{H}_4 = 0.4 / 0.6$, $\text{Al} / \text{Ti} = 150$ 。

在表 1 可见,催化剂 1[#] 采用镁化合物 1 制备,催化剂 2[#]、3[#] 和 6[#] 通过 Mg 催化剂 2 制备,且使用了不同物质的量配比的 $\text{MgCl}_2 / \text{Mg}(\text{OR})_2$ 进行了试验,而催化剂 26[#] 则是在 6[#] 配方的基础上添加了一定量的钛酸酯类进行改性得到。结果表明,催化剂 26[#] 在聚合效率和氢调能力上综合性能最好,且堆密度比前面所有的聚合物都明显提高,因此采用 Mg 催化剂 3 的制备方法是最优的选择。

由于试验表明钛酸酯类化合物对催化剂的性能有明显的提高作用,因此对钛酸酯类化合物的用量进行了进一步考察,见图 3 所示。

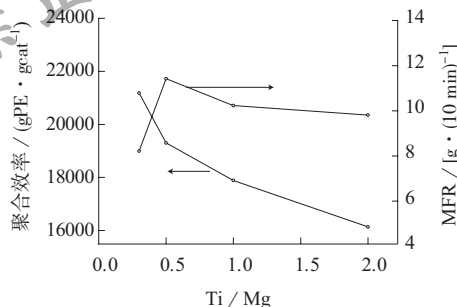


图 3 Ti/Mg 物质的量比对聚合效率和 MFR 的影响

随着钛酸酯类用量的增加,催化剂中的钛含量会上升,图中聚合效率却反而下降,但聚合物 MFR 有明显提高,但进一步提高钛酸酯类含量, MFR 也不再增加。综合考虑聚合效率和 MFR 性能,钛酸酯类的最佳用量(物质的量比)是 $\text{Ti} / \text{Mg} = 0.5$ 。

2.2 BCS 催化剂析出成型工艺的研究

(1) 析出剂对催化剂性能的影响。

在确定了催化剂母体溶液配方的基础上考察析出物质的种类和用量对催化剂性能的影响,见表 2 所示。从表 2 数据可见,各种氯化物都能析出催化剂固体组分,并且具有较好的聚合活性,但从堆密度情况和聚合效率情况综合考虑,采用氯化烷基铝的各催化剂聚合性能好于采用其他氯化物制备的催化剂。在氯化烷基铝中,二乙基氯化铝(EADC)的效果要好于倍半乙基氯化铝(EASC),但 EADC 的量也不是越多越好,当 Al / Mg (物质的量比)=1.6

~2.0时,催化剂聚合性能较好,超过2.0的催化剂^{30#},聚合活性、堆积密度和聚合物的MFR都明显下降,而且在制备过程中发现固体沉降很慢,清洗困难。因此可以确定氯化烷基铝是最优的析出剂,而且Al/Mg=1.6~2.0为最佳。

表2 析出剂对催化剂性能的影响

试样编号	析出剂类型	析出剂用量	聚合效率 / (gPE · gcat ⁻¹)	堆积密度 / (g · cm ⁻³)	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]
26 [#]	EADC	Al/Mg=1.96			11.32
30 [#]		Al/Mg=2.46			9.61
31 [#]		Al/Mg=1.84		0.312	11.41
32 [#]		Al/Mg=1.56	16 270	0.301	11.32
20 [#]	EASC	Al/Mg=1.90	13 055	0.275	11.21
8 [#]	SiCl ₄	Si/Mg=6.5	10 431	0.267	9.12
56 [#]	TiCl ₄	Ti/Mg=6	13 263	0.281	12.44
64 [#]	TiCl ₄ / SiCl ₄	Ti : Si : Mg=3 : 3 : 1	12 683	0.277	9.87

注:反应总压为1.0 MPa, H₂/C₂H₄=0.4/0.6, Al/Ti=150。

(2) 气相SiO₂和环醚类给电子体对催化剂性能的影响。

新型的双峰PE淤浆进料催化剂的聚合效率达到传统固体催化剂的3倍左右,因此作为惰性组分

的气相SiO₂在催化剂中的含量不能太高。BCS催化剂中气相SiO₂的含量保持在10%左右,能有效帮助析出颗粒保持良好的形态和均匀性。催化剂颗粒呈现良好的球形,在放大50 000倍的照片中可以看到呈纳米状态的气相SiO₂在催化剂颗粒中起到了骨架作用,见图4所示。

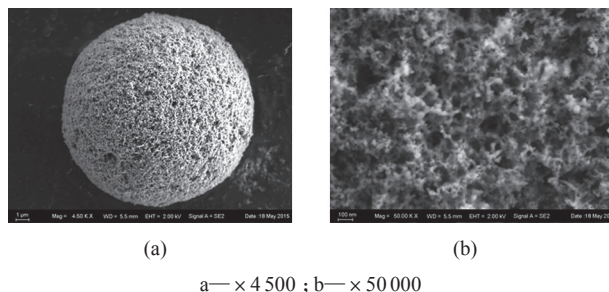


图4 添加气相SiO₂对催化剂颗粒形态的影响

在BCS催化剂制备过程中,添加气相SiO₂的同时,加入一定量具有中度极性的环醚类给电子体能有效促进气相SiO₂在催化剂母液中的良好均匀分散,使析出的催化剂颗粒的粒度分布得到了明显改善,见表3所示。

表3 气相SiO₂和环醚给电子体对催化剂性能的影响

试样编号	醚/SiO ₂	气相SiO ₂ 类型	SiO ₂ /%	BET表面积 / (m ² · g ⁻¹)	跨度 (D ₉₀ -D ₁₀)/D ₅₀	聚合效率 / (gPE · gcat ⁻¹)	堆积密度 / (g · cm ⁻³)	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	细粉量 / %
42 [#]	/	/	0	137.79	1.80	17 435	0.331	9.37	1.8
44 [#]			0	147.23	2.18	18 251	0.348	11.48	2.7
52 [#]	0	A	10	85.69	1.56	17 159	0.311	9.19	1.2
53 [#]	3		10	77.99	1.17	15 883	0.313	9.22	0.6
43 [#]	7		5	72.56	1.24	16 840	0.332	10.37	0.8
46 [#]	7		10	49.94	0.96	15 810	0.359	13.11	0.4
47 [#]	7		15	29.03	0.97	14 086	0.351	8.49	0.2
49 [#]	7	B	10	68.53	1.10	15 702	0.287	10.47	0.8

注:反应总压1.0 MPa, H₂/C₂H₄=0.4/0.6, Al/Ti=150(均为物质的量比)。

首先,表中跨度是表征固体颗粒的粒度分布集中程度的指标,用粒度分布数据中的(D₉₀-D₁₀)/D₅₀来计算,数值越小表示颗粒分布越均匀集中。42[#]和44[#]催化剂没有采用气相SiO₂和环醚,其聚合效率、堆积密度都是满意的,但催化剂粒度分布的跨度大,分布明显不均匀,造成聚合物中细粉很多,在工业应用中将威胁到气相反应器的稳定运行。而采用气相SiO₂和环醚的催化剂虽然由于惰性组分含量的增加而使聚合效率略有下降,但催化剂颗粒分布明显改善,聚合物细粉含量显著下降。

其次, A和B是两种表面活性不同的气相SiO₂,在同样用量的环醚和SiO₂的情况下, A型气相SiO₂制备的催化剂得到的聚合物堆积密度更高。

最后,数据表明气相SiO₂在最终催化剂中含量为10%时已能起到足够好的作用,在此条件下环醚

类化合物的最佳用量是环醚/SiO₂(物质的量比)=7。

(3) 卤代烷烃对催化剂性能的影响。

在催化剂体系中引入气相SiO₂和环醚类给电子体后改良了催化剂颗粒形态,但孔结构分析表明,催化剂的BET表面积明显降低(见表3数据),造成催化剂聚合动力学表现为速升衰减型。

在双峰PE工业生产过程中速升衰减型动力学行为会影响到各反应器中产率的分配,后期的活性衰减对气相反应器的稳定运行也是不利的。因此在催化剂配方中引入了卤代烷烃,在氯化烷基铝析出过程中(或固体析出后)在低温下加入反应体系,然后与催化体系共同升温反应,对催化剂进行改性。结果见表4。

在表4中,加入卤代烷烃的68[#]、69[#]催化剂和67[#]催化剂相比, BET表面积明显增

表 4 卤代烷烃对催化剂性能的影响

催化剂编号	(卤代烷烃 /Mg)/ mol	催化剂组分含量 /%				BET 表面积 / (m ² · g ⁻¹)	聚合结果		
		Ti	Mg	Al	Cl		聚合效率 / (gPE · gcat ⁻¹)	堆积密度 / (g · cm ⁻³)	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]
67 [#]	0	7.08	9.86	2.28	44.53	60.17	16 279	0.322	11.26
68 [#]	10	7.21	12.60	2.53	53.98	193.12	18 510	0.396	10.02
69 [#]	15	7.15	13.75	2.50	51.49	211.39	17 469	0.392	12.52

注: 反应总压 1.0 MPa, H₂/C₃H₄=0.4 / 0.6, Al/Ti = 150。

大,这样钛活性中心能更好的在载体上分散,使聚合物堆积密度增高。同时, BET 表面积的增加也明显改进了催化剂的动力学行为,见图 5 所示,69[#] 催化剂的聚合动力学曲线更加平稳,有利于装置运行。

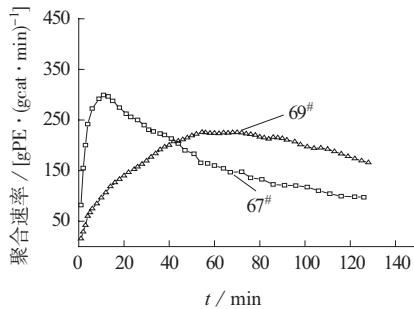


图 5 卤代烷烃对催化剂聚合动力学行为的影响

3 结论

对 BCS 双峰 PE 淤浆进料催化剂制备过程中母液组分和析出成型工艺进行了详细地研究,考察了母液组成、析出剂、气相 SiO₂ 和环醚类给电子体以及卤代烷烃等关键因素对催化剂性能的影响,结果表明采用 MgCl₂, Mg(OR)₂ 和钛酸酯类化合物组成催化剂母液,加入合适用量的气相 SiO₂ 和环醚类给电子体,采用氯化烷基铝为析出剂,在卤代烷烃的存在下析出成型,能够得到颗粒形态和聚合动力学性能最优的催化剂。

参考文献

[1] 李春山. 双峰聚乙烯的发展概况 [J]. 现代塑料加工应用, 2002, 14(6):57-60.
Li Chunshan. The development survey of bimodal PE [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2002, 14(6):57-60.
[2] 邓世强, 房广信, 何小龙. HDPE 工艺技术进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(5):49-51.

Deng Shiqiang, Fang Guangxin, He Xiaolong. Progress of techniques for HDPE [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2002, 19(5):49-51.
[3] 肖明威, 陆秋欢, 郭晓军, 等. 双峰聚乙烯催化剂 SLC-B(H) 的开发和工业化应用 [C] // 中国化工学会 2008 年学术年会论文集. 北京: 石油工业出版社, 2008.
Xiao Mingwei, Lu Qiuhuan, Guo Xiaojun, et al. The development and industrial application of SLC-B(H) catalysts for producing Bimodal PE [C] // The Collection of The Proceeding of 2008 academic meeting of CIESC. Beijing: China Petrochemical Press, 2008.
[4] 贾军纪. 北欧化工公司 Bostar PE 2G 技术 [J]. 石化技术与应用, 2006, 24(1):31.
Junji Jia. The Bostar PE 2G technology of Borealis Co. Ltd [J]. Petrochemical Technology & Application, 2006, 24(1):31.
[5] 肖明威, 余世炯, 叶晓峰. 一种烯烃聚合催化剂、制备方法和应用: 中国, 10038761.7 [P]. 2012-07-18.
Xiao Mingwei, Yu Shijiong, Ye Xiaofeng. A main catalyst component for olefin polymerization, a process for preparing the same and a catalyst comprising the same: CN, 10038761.7 [P]. 2012-07-18.
[6] 肖明威, 余世炯, 叶晓峰. 一种乙烯聚合催化剂、其制法及控制聚合动力学行为的方法: 中国, 10025436.2 [P]. 2005-12-28.
Xiao Mingwei, Yu Shijiong, Ye Xiaofeng. Catalyst for polyethylene polymerization, preparation thereof, and method for controlling the polymerization kinetic behavior of said catalyst: CN, 10025436.2 [P]. 2005-12-28.
[7] 肖明威, 余世炯, 叶晓峰. 一种聚乙烯催化剂及其制备方法: 中国, 10024433 [P]. 2006-08-16.
Xiao Mingwei, Yu Shijiong, Ye Xiaofeng. A polyethylene catalyst and a process for preparing the same: CN, 10024433 [P]. 2006-08-16.

塑胶晶状体移植手术首次应用于眼科治疗

开创性的塑胶晶状体移植手术首次被应用到眼科治疗之中,为饱受视力衰退折磨的患者带来了福音。

英国伦敦的克莱蒙特诊所是世界上率先为患者提供这种治疗的诊所之一。苏珊·赖特现年 57 岁,是一名来自英格兰麦克莱斯菲尔德的慈善顾问,她患有白内障和远视。她说:“我的视力一直都不好,我患有白内障和远视,我经常在视野里看到一片空白区域。然而做过手术之后,我的中距离

和远距离视力已经绝对没有问题了,而且医生告诉我,近距离视力也会逐渐得到改善。现在我看到的世界已经变得色泽明艳、更加清晰了。”

塑胶晶状体的试验结果显示,98% 的患者表示他们看远距离的东西再也不需要眼镜了,96% 的患者可以看到中距离的东西,而 73% 的患者可以看到近距离的东西。这种塑胶晶状体不仅可以治疗远视眼或近视眼,还可以恢复患有白内障和散光的人的视力。
(中塑在线)