

# 高效催化剂催化乙烯气相聚合的研究 ——烷基铝, 给电子体和 H<sub>2</sub> 的影响\*

伍青 王海华 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

**摘要** 用 MgCl<sub>2</sub> 负载钛系高活性催化剂进行乙烯气相聚合, 考察了分别在预聚合阶段和气相聚合阶段加入不同的烷基铝化合物和给电子体试剂, 对气相聚合催化活性的影响. 气相聚合催化活性并不受预聚合中烷基铝改变的影响, 但随气相聚合中烷基铝改变而变化. 气相聚合用不同烷基铝得到的催化活性大小顺序为: Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> > AlEt<sub>3</sub> = Al(*n*-Oct)<sub>3</sub> > AlEt<sub>2</sub>Cl. 预聚合中加入给电子体试剂能使气相聚合催化活性有一定程度提高, 而在气相聚合中加入给电子体试剂使催化活性下降. 同时也研究了 H<sub>2</sub> 对气相聚合催化活性和产物分子量的影响.

**关键词** 钛系高效催化剂, 乙烯气相聚合, 烷基铝, 给电子体

**分类号** O632.12

气相法生产聚乙烯具有工艺流程简单, 投资和能耗低, 环境问题少等优于传统的溶液法和淤浆法<sup>[1]</sup>. 气相法与淤浆法最大的区别是聚合在不同物质状态的介质中进行. 气相聚合中不存在具有良好分散和传热性能的液体介质, 催化剂必须具有良好的流动性以能在流化床或搅拌床中充分分散并避免颗粒在进料管道和反应器壁上附着而造成堵塞和结块. 为满足这样的要求, 可采用流动性较好的多孔物质(如球形 SiO<sub>2</sub>)作载体<sup>[2,3]</sup>, 或通过预聚合处理技术<sup>[4,5]</sup>改善催化剂的流动性. 此外, 需要选择适当的助催化剂及添加剂与主催化剂结合, 以得到综合性能优异的催化剂体系.

我们前面的工作已对用研磨法制备的高效催化剂与一定粒度 PE 混合并经预聚合处理在搅拌床中进行乙烯气相聚合研究, 就其表现动力学行为与淤浆聚合比较以及考察了预聚合温度和产率的影响. 本文就不同阶段各种烷基铝助催化剂和给电子体试剂以及 H<sub>2</sub> 的影响进行研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和催化剂

化学纯己烷经 4A 分子筛干燥并用高纯 N<sub>2</sub> 鼓泡除氧处理; 聚合级乙烯经锰分子筛和

收稿日期: 1993-12-03

\* 国家自然科学基金资助项目

3A 分子筛除氧和干燥; 高纯  $H_2$  经 4A 分子筛干燥;  $AlEt_3$ ,  $Al(i-Bu)_3$ ,  $AlEt_2Cl$  均为试剂级产品, 直接使用;  $Al(n-Oct)_3$  按文献 [6] 合成; ethyl benzoate (EB), dimethyl formamide (DMF), ethyl 4-methoxybenzoate (EMB),  $Ph_2Si(OMe)_2$ , epoxy chloropropane (EPCP) 均为化学纯试剂, 经干燥并重蒸.

母体催化剂是由  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $Ph_2SiCl_2$ , EB,  $TiCl_4$  和  $Ti(OBu)_4$  研磨而成. 钛含量为 3wt%.

## 1.2 预聚合

0.3g 母体催化剂与 3gPE 粉 (粒度为  $100\sim 150\mu m$ ) 混合均匀后, 加入 1 mmol 烷基铝和 50mL 己烷, 在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  下通入乙烯和缓聚合. 聚合速度由乙烯分压控制, 6h 达到产率 20 g (PE)/g 催化剂. 预聚合完毕后, 减压蒸去溶剂, 得到流动性良好的预聚物.

## 1.3 气相聚合

乙烯气相聚合在装有四氟乙烯搅拌桨的球形玻璃瓶中进行. 为了达到使颗粒充分分散并悬浮在瓶中的效果, 弧形搅拌桨贴近玻璃瓶底部, 并预先加入 2g 粒度为  $200\mu m$  的 PE 粉. 在  $N_2$  下加入约含 0.5mgTi 的预聚物, 烷基铝和给电子体试剂, 搅拌混和后通入乙烯气体聚合. 搅拌速度为 500r/min, 乙烯分压为 107kPa. 用水浴维持聚合体系温度在  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 1.4 分子量测定

20mgPE 粉末溶解于 100mL 十氢萘中, 于  $135\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$  中测定其粘度. 按下式用一点法计算 PE 分子量<sup>[7]</sup>:

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)]^{1.2} / C; \quad [\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M^{0.67}$$

# 2 结果与讨论

## 2.1 烷基铝影响

烷基铝在烯烃聚合中起助催化剂的作用, 在一定的烯烃聚合及聚合方式下, 不同的主催化剂需一定的烷基铝与之配合才能得到最佳的效果<sup>[8]</sup>. 分别用  $Al(i-Bu)_3$ ,  $Al(n-Oct)_3$ ,  $AlEt_3$  和  $AlEt_2Cl$  作为预聚合阶段和气相聚合阶段的助催化剂, 结果见表 1. 这些烷基铝助催化剂在不同阶段对乙烯气相聚合的催化活性影响是很不相同的. 当固定  $Al(i-Bu)_3$  作预聚合助催化剂时, 作为气相聚合助催化剂, 催化活性顺序为:



图 1 显示了聚合速度随时间的变化. 以  $Al(i-Bu)_3$  为气相聚合助催化剂, 乙烯聚合速度随时间呈衰减型的变化, 在 90min 的聚合时间内均保持最高的速度.  $AlEt_3$  作助催化剂, 聚合速度一开始就呈剧烈的衰减, 后期聚合速度处于较低的水平. 由于  $AlEt_3$  在 4 种烷基铝中还原性最强, 易于使催化活性中心过度还原而失去活性或具较低活性.  $Al(n-Oct)_3$  为助催化剂, 聚合速度在前期逐渐升高, 30min 后略有衰减然后保持较为平稳的速度. 这说明  $Al(n-Oct)_3$  是一个较和缓的助催化剂. 但由于其本身较为粘稠, 在聚合初期颗粒难以很好分散.  $AlEt_2Cl$  对催化剂活化能力较低, 以其作气相聚合助催化剂, 催化活性太低.

当作为预聚合阶段的助催化剂, 烷基铝的种类对乙烯气相聚合催化活性并无明显的影响. 其原因是由于预聚合是在非常和缓的条件 (低温, 低  $[Al] / [Ti]$  比, 慢的聚合速

表1 烷基铝对乙烯气相聚合的影响

Tab. 1 Effect of alkylaluminium compounds on the gas-phase polymerization of ethylene

预聚助催化剂	气相聚合助催化剂	催化活性/ kg(PE) · g <sup>-1</sup> (Ti) · h <sup>-1</sup>	预聚助催化剂	气相聚合助催化剂	催化活性/ kg(PE) · g <sup>-1</sup> (Ti) · h <sup>-1</sup>
Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	AlEt <sub>3</sub>	11.8	Al( <i>n</i> -Oct) <sub>3</sub>	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	23.5
Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	22.7	Al( <i>n</i> -Oct) <sub>3</sub>	Al( <i>n</i> -Oct) <sub>3</sub>	12.5
Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	Al( <i>n</i> -Oct) <sub>3</sub>	11.1	AlEt <sub>3</sub>	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	23.9
Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	AlEt <sub>2</sub> Cl	2.5	AlEt <sub>2</sub> Cl	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	22.4

预聚合条件: [Al]/[Ti]=5; T=30℃; 气相聚合条件: [Al]/[Ti]=80; [m<sub>Ti</sub>]=0.5mg; T=90℃

度)下进行,在相同预聚产率下对活性中心并不构成影响.但使用不同的烷基铝,对形成的预聚物形态以及其后气相聚合产物的形态有明显的影晌.用Al(*n*-Oct)<sub>3</sub>所得的预聚物粒度分布窄,堆比重大(0.27kg/L),而用Al(*n*-Bu)<sub>3</sub>所得预聚物粒度分布宽,总体上倾向更多的大粒子,且堆比重小(0.21kg/L).这说明用Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>的预聚合中,粒子间互相粘结团聚的现象较严重.在气相聚合产物中,也是以Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>为预聚合助催化剂的粒度分布较宽.

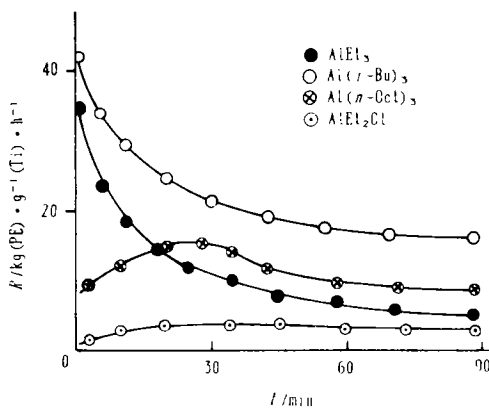


图1 烷基铝对聚合速度的影响

Fig. 1 Effect of the alkylaluminium compounds on the polymerization rate

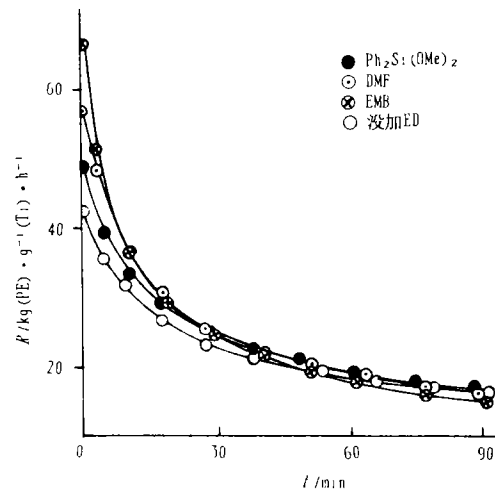


图2 预聚合中加入ED对气相聚合速度的影响

Fig. 2 Effect of the added electronic donors in the prepolymerization on the gas-phase polymerization rate

## 2.2 给电子体试剂(ED)

在预聚合时添加ED试剂EMB, DMF和Ph<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>,所得预聚物进行乙烯气相聚

合的催化活性比没加 ED 所得预聚物进行乙烯气相聚合的催化活性都有一定程度的增加 (见表 2)。由图 2 的气相聚合速度与时间的关系可见催化活性的增加主要表现在聚合初期速度的增加。预聚合中加入的 ED 可与催化剂颗粒表面暴露的活性中心络合,使颗粒表面不会过快地形成太多的聚合物,单体更易扩散到颗粒内部聚合而使颗粒更充分分裂,整个预聚物颗粒更加疏松,在气相聚合阶段一开始活性中心就能更充分发挥其活性。如果气相聚合中不再加 ED,预聚物中少量的 ED 在高浓度的烷基铝存在下与之络合而从原来络合的活性中心中脱离开来,使这一部分活性中心重新起到催化作用。

表 2 给电子试剂对乙烯气相聚合的影响

Tab. 2 Effect of electronic donor on the gas-phase polymerization of ethylene

预聚合		气相聚合			气相聚合		
ED	$\frac{[ED]}{[Ti]}$	ED	$\frac{[ED]}{[Ti]}$	催化活性/ $\text{kg(PE)} \cdot \text{g}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$	ED	$\frac{[ED]}{[Ti]}$	催化活性/ $\text{kg(PE)} \cdot \text{g}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$
				23.5	DMF	10	13.2
EMB	1			27.3	Ph <sub>2</sub> Si (OMe) <sub>2</sub>	10	20.8
DMF	1			26.6	Ph <sub>2</sub> Si (OMe) <sub>2</sub>	20	18.3
DMF	2			24.7	Ph <sub>2</sub> Si (OMe) <sub>2</sub>	60	11.6
Ph <sub>2</sub> Si (OMe) <sub>2</sub>	1			26.3	EPCP	5	14.2
Ph <sub>2</sub> Si (OMe) <sub>2</sub>	2			23.7	EPCP	20	5.3
Ph <sub>2</sub> Si (OMe) <sub>2</sub>	1	EMB	10	15.5	St	5	21.5
Ph <sub>2</sub> Si (OMe) <sub>2</sub>	1	EMB	15	6.3	St	10	20.6
Ph <sub>2</sub> Si (OMe) <sub>2</sub>	1	EMB	20	5.7	St	20	20.3
Ph <sub>2</sub> Si (OMe) <sub>2</sub>	1	DMF	10	14.9	St	50	20.0
		EMB	10	14.3	St	120	18.6

预聚合条件:  $[Al(n-Oct)_3]/[Ti]=5$ ; 气相聚合条件:  $[Al(i-Bu)_3]/[Ti]=80$

相反,在气相聚合阶段加入 ED 则使催化活性下降 (见表 2)。催化活性的下降程度与 ED 加入量 (以  $[ED]/[Ti]$  表示) 以及 ED 的种类有关。ED 用量越大催化活性下降越多。给电子能力较强的 EMB, DMF 和 EPCP 对催化活性影响较大,而给电子能力较弱的 Ph<sub>2</sub>Si (OMe)<sub>2</sub> 和 St 对催化活性影响较小。这是因为具有较强给电子能力的 ED 与具有 Lewis 酸性的活性中心络合作用较强,易使其失去活性。弱给电子体 St 本身是  $\alpha$ -烯烃,在催化剂存在下也可发生聚合反应,因此 St 既具有比单体乙烯更强的与活性中心络合能力,也有缓慢聚合的特点。聚合开始阶段它与活性中心络合减少乙烯单体向活性中心配位聚合的机率,使初期聚合速度下降。随着聚合进行,St 被消耗,被 St 络合的活性中心逐渐转变为被聚合活性高得多的乙烯单体络合,使原来明显呈衰减变化的速度变得较平缓。图 3 显示的乙烯聚合速度与时间关系表明了这种效果。这结果对应用上进行聚合反应控制具有重要的意义。

### 2.3 H<sub>2</sub> 的影响

H<sub>2</sub> 作为分子量调节剂加入对乙烯气相聚合催化活性和产物分子量 ( $M$ ) 的影响见表

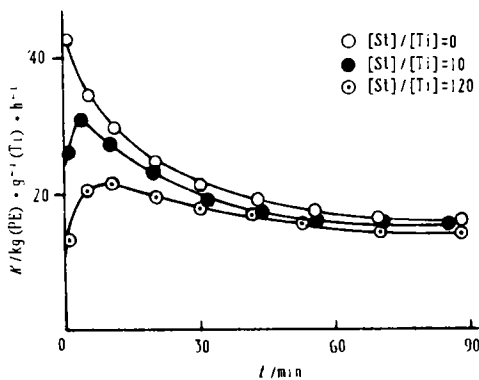


图 3 苯乙烯对气相聚合速度的影响

Fig. 3 Effect of styrene on the gas-phase polymerization rate

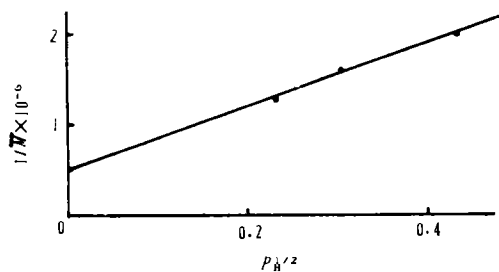


图 4 1/M 对 P\_H¹/² 作图

Fig. 4 A plot of 1/M vs P\_H¹/²

3. 聚合产物的分子量对 H<sub>2</sub> 是敏感的，少量的 H<sub>2</sub> 就能使分子量明显下降。如加入占总压 5% 的 H<sub>2</sub>，产物分子量从原来的 18.8 × 10<sup>5</sup> 下降到 7.94 × 10<sup>5</sup>，但继续增加 H<sub>2</sub> 含量分子量下降变得缓慢。对数据分析表明符合 Natta<sup>[9]</sup> 所提出的经验式：

$$M = 1 / (k_1 + k_2 P_H^{1/2})$$

式中 P<sub>H</sub> 为 H<sub>2</sub> 的分压，k<sub>1</sub> 和 k<sub>2</sub> 是与催化体系及聚合条件有关的常数。在本文的实验条件下，以 1/M 对 P<sub>H</sub><sup>1/2</sup> 作图，得到很好的线性关系（见图 4）。从直线的截距求得 k<sub>1</sub> = 0.532 × 10<sup>-6</sup>，由斜率得 k<sub>2</sub> = 3.29 × 10<sup>-6</sup>。

表 3 H<sub>2</sub> 对乙烯气相聚合的影响

Tab. 3 Effect of H<sub>2</sub> on the gas-phase polymerization of ethylene

H <sub>2</sub> : 乙烯	催化活性/ kg(PE) · g <sup>-1</sup> (Ti) · h <sup>-1</sup>	M × 10 <sup>-5</sup>
0 : 1	23.5	18.8
0.05 : 0.95	23.3	7.94
0.10 : 0.90	25.6	6.31
0.17 : 0.83	26.0	5.05

从表 3 数据可知 H<sub>2</sub> 的加入使乙烯气相聚合催化活性稍有增加。从理论上讲，H<sub>2</sub> 的加入由于存在增长链发生链转移与乙烯插入增长的竞争和 H<sub>2</sub> 分子与乙烯单体在催化剂颗粒上吸附竞争应导致催化活性的下降。但实际结果与此相反，催化活性不但下降反而有所增加。这一现象在丙烯，丁烯-1 等 α-烯烃淤浆聚合研究中有报导<sup>[10~12]</sup>。对催化活性的增加有认为是由于大分子发生链转移而脱离活性中心，使活性中心周围的单体浓度增大所致；也有认为 H<sub>2</sub> 分子在 Ti<sup>2+</sup> 离子上氧化加成使其成为新的活性中心和通过氢解活化已被失活的 Ti<sup>3+</sup> 离子。这些解释能否用于乙烯气相聚合仍有待于进一步的研究。

## 参 考 文 献

- 1 陈乐怡. 气相聚烯烃工艺进展. 合成树脂与塑料, 1992, 9 (1), 45
- 2 Miles D L, Karol F J, Goeke G L, et al. B E. U S Pat, 4427573, 1984
- 3 Vogt H, Schauss E, Schweier G. U S Pat, 4845177, 1989
- 4 Collomb-Ceccarini J, Crouzet P. U S Pat, 4564605, 1986
- 5 Kato A, Yoshida J, Yamamoto R. U S Pat, 4525547, 1985
- 6 Mole T, Jeffery E A. Organoaluminium Compounds, ELSEVIER, Amsterdam, 1972, 85
- 7 中科院大连化物所聚烯烃组. 烯烃聚合的催化剂与工艺研究报告集. 北京: 科学出版社, 1979. 114
- 8 Jr Boor J. Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization. New York, Academic Press. 1979
- 9 Natta G. Chim Ind, 1959, 41, 519
- 10 Boucheron B. Phenomene de transfert de matiere au voisinage des centres actifs en polymerisation anionique coordinee en solution du butene-1. Eur Polym J, 1975, 11, 131
- 11 Chien J C W, Nozaki T. High activity magnesium chloride supported catalysts for olefin polymerization. J Polymer Sci, Part A, 1991, 29, 505
- 12 Diao J, Wu Q, Lin S. Stereospecific polymerization of butene-1 with supported titanium catalyst. J Polymer Sci, Part A, 1993, 31, 2287

## Gas-Phase Polymerization of Ethylene with Highly Active Catalyst —— the Effects of Alkylaluminium Compounds, Electronic Donors and Hydrogen

Wu Qing \* Wang Haihua Lin Shangan

**Abstract** Gas-phase polymerizations of ethylene have been performed over a prepolymerized  $MgCl_2$ -supported titanium catalyst. The effects of alkylaluminium compounds and electronic donors in both the prepolymerization and gas-phase polymerization stages on the catalytic activity were observed. The catalytic activity unchanged by altering the alkylaluminium compounds in the prepolymerization stage, while it was changed by altering the alkylaluminium compounds in the gas-phase polymerization stage in the order of  $Al(i-Bu)_3 > AlEt_3 = Al(n-Oct)_3 >> AlEt_2Cl$ . Addition of the electronic donors into the prepolymerization system slightly increased the catalytic activity, whereas addition of the donors into the gas-phase polymerization system depressed the catalytic activity. The effect of  $H_2$  on the catalytic activity and molecular weight of the products is also presented.

**Keywords** supported titanium catalyst, gas-phase polymerization, alkylaluminium, electronic donor

\* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275