

# 淤浆工艺用聚乙烯催化剂溶解析出过程研究

梁迎迎\*, 李秉毅, 苟清强, 寇 鹏

(中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013)

**摘要:**研究了淤浆工艺用溶解析出体系聚乙烯催化剂的制备过程中各组分的物理化学变化。探索了该体系的溶解过程,首次通过动态光散射对溶解液进行了动态追踪,结合扫描电子显微镜与液体核磁等表征手段,证明了溶解过程中形成了氯化镁-乙醇( $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$ )微晶。还分析了催化剂的析出过程,发现催化剂中存在以氯化镁为主的晶相和以烷氧基钛( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{4-n}$ )为主的无定形相的双相结构。这一结果加深了对于该催化剂的认识,为其进一步优化和新催化剂体系的开发打下基础。

**关键词:**淤浆工艺; 溶解析出; 乙烯聚合; Ziegler-Natta 催化剂

自 Ziegler-Natta 钛系催化剂问世以来,低压法聚乙烯快速发展,特别是近年来,以中国为代表的新增产能不断释放。据统计,2020 年中国大陆地区新增低压聚乙烯产能达 350 万吨/年,2021 年预计新增产能达 505 万吨/年,产能的增长带来催化剂需求量的大幅度增长。作为用量最大的 Ziegler-Natta 钛系催化剂,其国内总产能已经超过 1000 吨/年<sup>[1]</sup>。其中淤浆工艺是聚乙烯生产装置最常使用的工艺之一<sup>[2,3]</sup>,在密度聚乙烯(HDPE)领域占据比例过半<sup>[4]</sup>。而采用溶解析出方法制备的催化剂由于活性高<sup>[5]</sup>、氢调共聚性能好<sup>[6]</sup>、粒度分布集中<sup>[7]</sup>、孔结构好<sup>[8]</sup>等优势<sup>[9]</sup>,占据了淤浆聚乙烯工艺用催化剂的大部分市场<sup>[10~12]</sup>。

这种采用溶解析出方法制备的催化剂虽然具有上述优点,但是由于其组分多,成形过程复杂,对于其溶解析出过程的研究和认识较少,限制了催化剂的改进和优化。在本文中,我们以北化院开发的高性能聚乙烯催化剂为基础,首次采用动态光散射方法,追踪了该催化剂体系溶解液的动态变化过程,结合液体核磁与扫描电子显微镜等表征手段,证明了溶解过程中形成了氯化镁-乙醇( $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$ )微晶;通过扫描电镜背散射模式观测到催化剂的双相结构,结合 X 射线能谱结果分析了催化剂析出过程。本文旨在对聚乙烯催化剂溶解析出过程进行进一步探索,以加深对这类催化剂结构的认识,为催化剂的优化和新催化剂体系的开发提供支持。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

高纯液氮:99.999%,液化空气(北京)有限公司,经净化装置净化处理;氯化镁( $\text{MgCl}_2$ ):工业级,中石化催化剂北京奥达分公司;磷酸三正丁酯(TBP):分析纯,北京化工厂,经分子筛干燥后使用;环氧氯丙烷(ECP):分析纯,天津光复精细化工研究院,经分子筛干燥后使用;甲苯、乙醇( $\text{EtOH}$ ):分析纯,国药集团化学试剂有限公司,经分子筛干燥后使用;四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ ):分析纯,北京益利精细化学品有限公司;氙代试剂,美国剑桥公司。

### 1.2 分析测试方法

液体核磁(NMR,Bruker AVANCE 300)用于溶解液析出物组分分析和 Agilent 400-MR DD2。

扫描电子显微镜(SEM,FEI Nova Nano SEM 450)用于观察催化剂的形貌,背散射模式用于观察不同元素在催化剂中的富集,X 射线能谱用于催化剂微区元素含量定量分析。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.08.009

收稿:2021-12-27;修回:2022-02-22;

\* 通讯联系人:梁迎迎(1993-),博士,工程师,现从事聚烯烃催化剂研究工作。E-mail:liangyy.bjhy@sinopec.com.

动态光散射(Brookhaven BI-200SM Goniometer)追踪溶解液溶解状态,光源波长 532 nm,测试持续时间 24 h。

### 1.3 实验方法

在  $N_2$  保护下将 4g  $MgCl_2$ , 2.0mL ECP, 6mL TBP, 3.4mL EtOH, 100mL 甲苯(摩尔比为 1 : 0.6 : 0.5 : 1.4 : 14)加入反应釜内,在搅拌下升温,达到 65℃后,恒温 2h 使氯化镁完全溶解,即得溶解液。

溶解液静置数日,底部析出沉淀,将沉淀用甲苯洗涤后,用氘代四氢呋喃溶解用于核磁氢谱测试。

溶解液降温至 -25℃,缓慢滴加 60mL  $TiCl_4$  后程序升温,反应完全后用己烷洗涤即得到催化剂样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶解液组分研究

为了更深入理解该体系的溶解过程,我们对溶解液进行了动态追踪,即动态光散射测试<sup>[13,14]</sup>,测试时间持续 24h,结果如图 1 所示。结果表明,该体系不是分子级溶解液,看起来澄清透明的溶解液中存在当量直径约 400nm 左右的颗粒物,在溶解完成后的 8h 内,其粒径没有明显变化,之后有所下降;而散射光强度则随时间延长快速降低。根据散射光强公式  $I \propto N \cdot D^6$  ( $I$ : 散射光强度;  $N$ : 溶液中粒子数量;  $D$ : 溶液中粒子直径)可知,散射光强由粒子数量和直径决定。该体系在粒子直径没有发生明显变化的情况下,光强大幅度衰减,表明溶解完成后其中的颗粒物发生快速沉降。

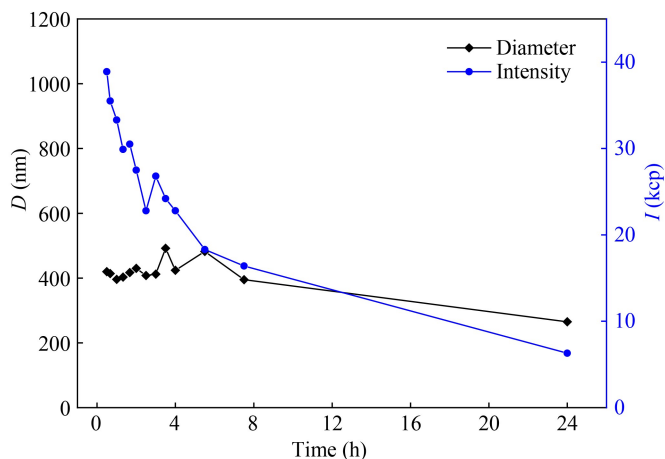


图 1 动态光散射图谱

Figure 1 Dynamic light scattering spectra

那么溶解液中存在的颗粒物是什么呢? 我们通过扫描电镜和液体核磁做进一步探索。将溶解液中投入滤网作为培养基,沉降数日后有析出物,用扫描电镜观察,结果见图 2。可以观察到数十微米的六方形片状物(见图 2a),继续放大可以看到片状物由尺寸介于 100~300nm 的微晶紧密堆积形成(见图 2b),这一结果与动态光散射结果可比,这种尺寸的微晶可以在溶液中稳定,但仅是动力学稳定状态,随着时间延长会发生聚并和沉降,所以最后会析出。

在溶解氯化镁的三种电子给体中,乙醇的极性最强,所以与氯化镁络合强度最大,这使其溶解能力增强,所以从和 N 型催化剂对比来看,加入 EtOH 后溶解过程加速<sup>[15]</sup>。而且在该体系中 TBP 和 ECP 的用量不足而乙醇过量,那么除了生成可能的共同配合物<sup>[15~18]</sup>,溶解液中很有可能存在  $MgCl_2$ -EtOH 单独配位化合物,那么溶解液中观察到的颗粒即析出物是否有可能就是  $MgCl_2$ -EtOH? 我们对析出物进行核磁氢谱分析表征,结果表明其中含有乙醇,而没有观测到 TBP 和 ECP 或者其开环产物<sup>[18]</sup>(见图 3)。这与上述实验结果和我们的推测相符,即溶解液中确实存在  $MgCl_2$ -EtOH 配合物微晶。

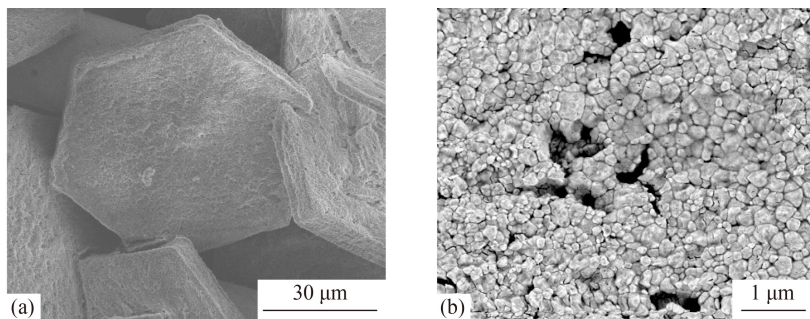


图 2 析出物扫描电镜图片

Figure 2 SEM images of the precipitates

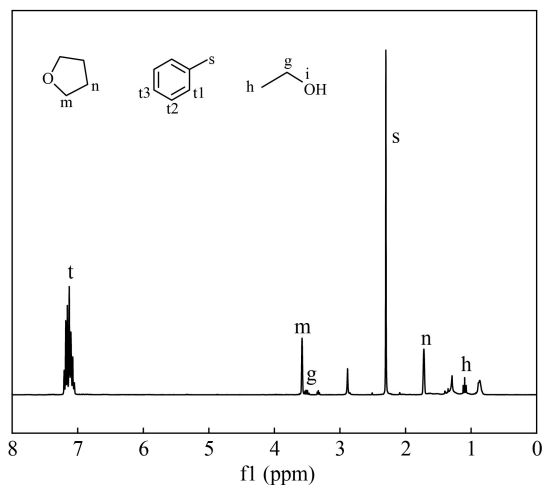


图 3 析出物核磁共振谱图

Figure 3 NMR spectrum of the precipitates

## 2.2 催化剂组分研究

溶解液中缓慢加入 60mL  $\text{TiCl}_4$  之后升温熟化,再经洗涤干燥即得到催化剂样品。

朱孝恒等通过 XPS 和红外光谱等手段研究了加入  $\text{TiCl}_4$  后溶解液中各组分的变化情况。结果表明在催化剂析出过程中 ECP 和  $\text{EtOH}$  与  $\text{TiCl}_4$  作用,从氯化镁上脱离,而 TBP 则可能未与  $\text{TiCl}_4$  直接作用,仍配位在催化剂中的氯化镁上<sup>[15]</sup>。为了更清楚地认识催化剂析出过程和结果,我们用扫描电镜进行进一步探索,结果如图 4 所示。能量散射 X 射线光谱(EDS)结果显示催化剂主要成分是 Mg、Ti 和 Cl 元素(见图 4a)。进一步研究催化剂中金属元素 Mg 和 Ti 的分布情况,我们使用背散射模式进行观察,从图 4(b)中可以看到明暗分界明显的双相结构。根据背散射原理<sup>[19,20]</sup>,亮区表示原子序数更大的元素富集,暗区表示原子序数较低的元素富集,结合参考文献[21],我们知道四氯化钛在加入到  $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$  中时,乙醇被四氯化钛夺走生成  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{4-n}$ ,且加入乙醇后,催化剂中的钛含量升高<sup>[22]</sup>。由此推断,棱角清晰的暗区主要成分是部分配位的氯化镁微晶片,而形貌不规则的部分,可能是以氯化钛与乙醇反应生成的  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{4-n}$  化合物为主。

为了进一步验证  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{4-n}$  的生成,我们在催化剂中寻找并剥离出微球粒子(见图 5a,5b),通过 EDS 进行半定量分析,发现其 Ti 含量极高,Mg 含量极低,并且含有 C、O、Cl 等元素(图 5c),说明球形粒子是  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{4-n}$  自缩合得到的,这也验证了我们在 2.1 节得出的结论。

## 3 结论

综上所述,通过一系列实验与表征,我们对淤浆用聚乙烯催化剂的溶解析出过程有了进一步认识:氯

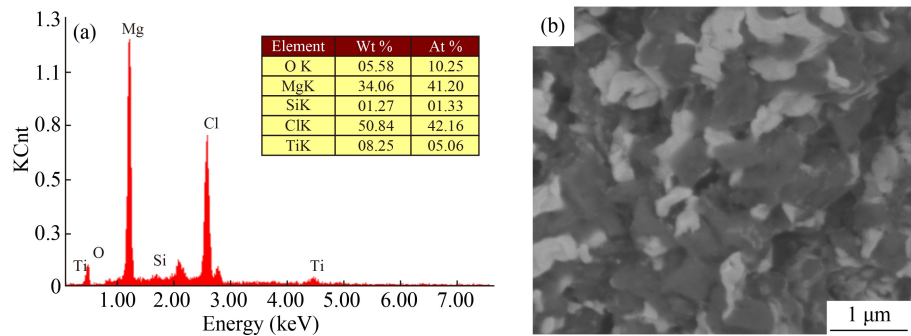


图 4 催化剂能量散射 X 射线能谱图(a);背散射模式下的颗粒形貌(b)

Figure 4 (a) Energy dispersive X-ray spectrum of catalyst; (b) Particle morphology in back-scattering patterns

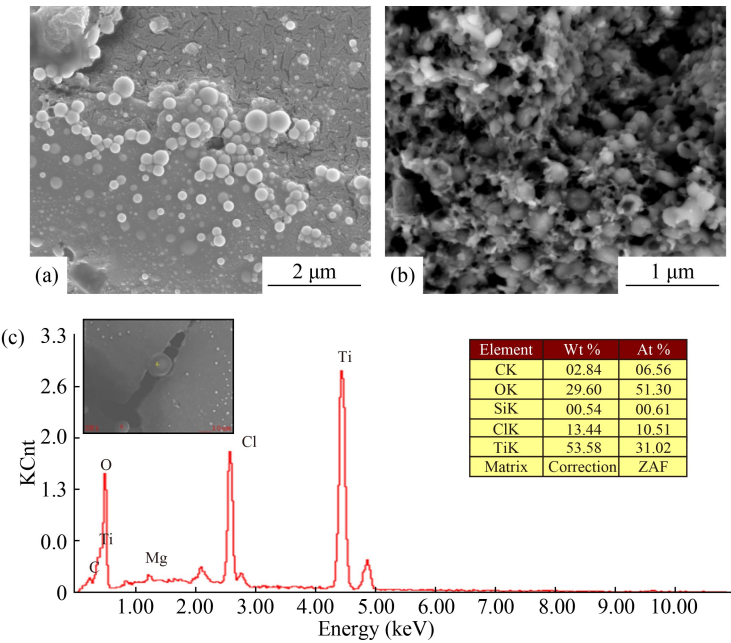


图 5 催化剂中  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_{4-n}$  形貌(a,b)与能量散射 X 射线能谱(c)

Figure 5 Morphology of  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_{4-n}$  in catalyst (a, b) and energy dispersive X-ray spectrum (c)

化镁溶解时除了与 ECP、TBP、EtOH 共同作用,形成稳定存在于溶解液中的络合物之外,还形成了  $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$  微晶,尺寸在 400nm 左右。四氯化钛加入溶解液后与  $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$  微晶、络合物及体系中过量乙醇反应生成  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_{4-n}$  及其他钛化合物,而氯化镁则在此过程中形成部分配位的细小晶片,经过洗涤即可得到最终的催化剂。

参考文献:

[1] 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院. 国内外石油化工快讯,2021,1 (7):1~2.

[2] 宁英男,范娟娟,毛国梁,牛磊,殷喜丰,姜涛. 化工进展,2010,29 (2):250~254.

[3] 杨忠华,张洪涛. 炼油与化工,2009,20 (1):12~15.

[4] 郭子方. 石油化工,2009,38 (4):451~455.

[5] 杨红旭,郭子方,周俊领. 石油化工,2007,36 (11):1119~1122.

[6] 苟清强,杨红旭,俸艳荣,朱孝恒,郭子芳,周俊领. 合成树脂及塑料,2015,32 (6):1~3.

[7] 郭子方,张敬梅,陈伟,周俊领,杨红旭. 石油化工,2005,34 (9):840~843.

[8] 岑为,刘东兵,朱孝恒,毛炳权. 石油化工,2012,41 (1):97~102.

[ 9 ] 吕新平,王世波,周俊领,张磊,黄廷杰,张长礼. 石油化工,2017,46 (11):1373~1377.

[10] 屋敷恒雄,南修治. 中国,CN1112373C. 2003-06-25.

[11] 吕新平,周俊领,郭子方,王洪涛,王世波,黄廷杰,邢宝泉,周歆,张长礼,张磊. 中国,CN103665208A. 2014-03-26.

[12] 苟清强,杨红旭,俸艳芸,郭子芳,周俊领,王洪涛,李颖,朱孝恒,曹昌文. 中国,CN106478850B. 2019-06-28.

[13] Cao A. Anal Lett,2003,36 (15):3185~3225.

[14] Ashizawa K, Yakugaku Zasshi J. Pharm Soc Jpn,2019,139 (2):237~248.

[15] 朱孝恒,郭子芳,岑为,毛炳权.石化技术与应用,2011,29 (2):114~118.

[16] 殷杰.石油化工,2017,46 (1):124~129.

[17] 殷杰,赵梅君.石油化工,2015,44 (1):42~46.

[18] 周奇龙,谭忠,严立安,徐秀东,宋维玮.石油化工,2010,39 (9):997~1000.

[19] Guo N,Liu Q,Xin Y C,Luan B F,Zhou Z. Sci China Technol Sci,2011,54 (9):2368~2372.

[20] Sriamornsak P,Thirawong N. Int J Pharm,2003,267 (1-2):151~156.

[21] Magalhaes D N T, Filho O D C, Coutinho F M B. Eur Polym, 1991, 27 (8):827~830.

[22] 朱孝恒,郭子芳,岑为,毛炳权. 石油化工,2011,40 (4):387~391.

## Study on the Dissolution and Precipitation Process of Polyethylene Catalyst Used in Slurry Process

LIANG Ying-ying<sup>\*</sup>, LI Bing-yi, GOU Qing-qiang, KOU Peng  
(SINOPEC (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co. Ltd, Beijing 100013,China)

**Abstract:**The physical and chemical changes of the components in the preparation process of the dissolution and precipitation system polyethylene catalyst used in the slurry process were studied. The dissolution process of the system was explored. For the first time, dynamic light scattering was used to dynamically track the dissolving liquid. Combined with characterization methods such as scanning electron microscopy and liquid nuclear magnetism, it was proven that magnesium chloride-ethanol (MgCl<sub>2</sub>-EtOH) microcrystals were formed during the dissolution process. The precipitation process of the catalyst was also analyzed, finding that there was a two-phase structure in the catalyst that is the crystalline phase dominated by magnesium chloride and the amorphous phase dominated by titanium alkoxide (Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub>). This study deepens the understanding of the catalyst and lays the foundation for its further optimization and the development of new catalyst systems.

**Key words:**Slurry Process; Dissolution and precipitation; Ethylene polymerization; Ziegler-Natta catalyst