

CS-1 型和 CS-2 型高效催化剂的研制、生产和应用

肖士镜

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要:CS-1 型和 CS-2 型高效催化剂已成功应用于国内外许多聚丙烯生产厂。工业应用表明, 催化剂具有高效率、高立构定向性、良好的形态和氢调性能, 以及 PP 等规指数可调性, 对丙烯原料的适用性强等性能特点。本文简述 CS 型高效催化剂的开发, 工业生产和工业应用情况。

关键词:Zeigler-Natta 催化剂; 聚丙烯; 聚合

引言

聚烯烃是合成树脂中用途最广, 产量最大的高分子材料, 聚丙烯又是聚烯烃中发展最快的品种。Zeigler-Natta 催化剂则是丙烯配位聚合聚丙烯的关键。自从上世纪 50 年代问世以来, 经过不断更新换代, 聚丙烯工业得以迅速发展。我国聚丙烯工业生产始于上世纪 70 年代初, 从国外相继引进多套聚丙烯生产装置。但这些大型装置所用的催化剂生产技术, 一直被国外公司所垄断, 严重制约我国聚丙烯工业发展。自主研究开发我国自己的催化剂, 实现催化剂国产化, 是改变受控局面唯一途径。中科院化学所是国内从事丙烯聚合催化剂研究开发工作较早的单位之一。上世纪 70 年代至 90 年代, 研究成功多种有实用价值的丙烯聚合 Zeigler-Natta 催化剂:

- 络合 I 型和络合 A 型(一步法)催化剂。这两种催化剂的性能都达到了当时国外先进的同类催化剂(Solvay 催化剂)水平, 并曾与合作单位进行工业生产和在聚丙烯工业生产装置上使用过。

- AR 型聚丙烯高效催化剂(原中石化总公司委托研究项目)。该研究成果于 1989 年 8 月 19 日通过了由中石化和中科院组织的鉴定验收。

- H 型(即 YS-841 高效催化剂)。1984 年初, 化学所牵头与原燕山向阳化工厂, 原化工部北京化工研究院联合研制仿三井油化“TK-II”型聚丙烯高效催化剂。小试由化学所和北京化工研究院分工进行, 小试成功后, 三家共同进行模试试验, 模试成果于 1986 年 8 月通过鉴定。化学所的小试成果于 1986 年获中科院科技进步一等奖。YS-841 高效催化剂的工业生产试验是于 1996 年在燕化年产 20t 的生产装置上进行的。生产的催化剂在“小本体”和连续法聚丙烯生产装置上应用。工业化试验成果于 1996 年 1 月通过了中石化总公司组织的鉴定。1997 年, YS-841 高效催化剂的工业开发及生产和应用获得中石化科技进步三等奖。

- 球形高效催化剂(国家“八五”科技攻关项目)。小试由化学所、北京化工研究院、中石化石油科学研究院各自进行。化学所研制成功的 GC 球型高效催化剂先后于 1992 年 11 月 20 日和 1996 年 3 月 26 日通过国家鉴定和验收。催化剂性能的各项技术指标都达到“八五”考核目标。

- CS-1 型和 CS-2 型高效催化剂(自主研发项目)。该研究成果先后于 1991 年和 1997 年转化为生产力, 广泛应用于国内外聚丙烯工业生产。

本文主要介绍 CS-1 型和 CS-2 型催化剂的研制, 生产和应用概况。

1 CS-1 型催化剂

上世纪 80 年代, 我国自行开发的间歇式液相本体法聚丙烯生产装置(简称小本体)已有 50 多套, 年产能近 40 万吨(现已达 60 多万吨)。在我国聚丙烯工业中占有重要地位。但由于这些生产装置大都使用质量较差的炼厂丙烯为原料, 使用活性较低的国产络合-II 型催化剂, 生产的产品质量差(特别是氯

含量及灰份高)。与使用第三代高效催化剂的连续本体法(大聚丙)生产装置相比,在产品质量上差距较大。随着引进装置的不断增加和市场对聚丙烯质量要求的不断提高,“小本体”已面临日益严重的挑战。因此,实现“小本体”所用催化剂的更新换代,提高产品质量,增强“小本体”聚丙烯的市场竞争力,就成为“小本体”生产厂和广大用户的迫切要求。CS-1 型高效催化剂就是中科院化学所为适应国内这一特殊需要,于 1986 年自行开发研制的第三代高效催化剂。它不仅具有与其它同类高效催化剂(例如 TK-II 型)相当的性能,而且具有对丙烯原料的适应性强,聚合过程稳定等独特优点。

1.1 “小本体”用上高效催化剂,国内首创

在上世纪 80 年代,高效催化剂能否应用于炼厂气“小本体”还是个待解决的问题,甚至有人断言炼厂气“小本体”不可能使用高效催化剂。一般高效催化剂中 Ti 含量较低,一般为 2% (重量)左右。活性虽高,但由于炼厂气丙烯中有害杂质(CO, S, H₂O 等)较高,容易使高效催化剂失活,而起不到高效催化剂的作用;而且聚合釜的撤热有限,使聚合反应过程较难控制;这就是为什么当时用于“大聚丙”装置的高效催化剂却都不适合“小本体”使用的原因。

1986 年,化学所研究出 CS-1 型高效催化剂。它是以 MgCl₂ 为载体的 Mg/Ti 催化剂,是用化学反应法制备的:无水 MgCl₂ 溶解于含醇的溶液,形成 MgCl₂ · nROH 醇合物溶液,然后将醇合物溶液直接在低温与 TiCl₄ 溶液反应,升温使 MgCl₂ 重新析出,并加入内给电子体。MgCl₂ 载体析出和载 Ti 同步进行。控制醇合物与 TiCl₄ 的反应条件,可以获得形态良好的 MgCl₂ 载体催化剂。催化剂 Ti 含量 2.0%~3.5%。

化学所以在实验室研制的 CS-1 催化剂首先在湖北省荆门化工厂以炼厂气丙烯为原料的 12M³“小本体”装置进行工业应用试验获得成功^[1]。随后在湖南巴陵石油化工有限公司合成橡胶厂的 4M³ 和 12M³ 的工业应用试验也得到满意结果^[2]。试验结果表明在原工艺流程和生产装置未作改动,炼厂气丙烯(丙烯含量 96%~98%, H₂O 含量 17×10⁻⁶ 未经再精制的条件下,CS-1 型催化剂的活性是络合 II 型催化剂的两倍以上,产品质量明显提高,聚丙烯中氯含量降至 50×10⁻⁶ 以下,灰份含量 200×10⁻⁶ 以下,等规度达到 98%。而且聚合过程操作易于控制。应用试验证明 CS-1 型高效催化剂可以较好解决了使用其它第三代高效催化剂因活性下降严重和操作不易控制,而难于使用甚至不能使用的难题。

CS-1 型高效催化剂对“小本体”的成功工业应用,曾甚受关注。如果说 CS-1 型催化剂有什么高明之处,用于炼厂气丙烯“小本体”的 CS-1 型催化剂的含 Ti 稍偏高一点,可能就是与其它高效催化剂主要不同处之一。此项成果于 1989 年 10 月 25 日通过了中科院组织的鉴定。专家鉴定意见为“结果是成功的、可行的,在国内属首创”。

1.2 科研成果转化为生产力的成功实例

1989 年底中科院为了能将实验室研究成果 CS-1 型催化剂迅速转化为生产力,与营口向阳化工厂共同建立了 2~3 吨/年的生产装置。经过双方共同努力,于 1990 年底建成,1991 年生产出合格产品。生产的催化剂经大连石化公司有机合成厂、石家庄市聚丙烯厂、安庆石化总厂等十几个单位试用都获得成功。1992 年 2 月 18 日,中科院组织专家对“CS-1 型丙烯聚合高效催化剂的研制及工业化试生产”进行鉴定,鉴定的主要意见有“CS-1 型高效催化剂具有对原料适应性较强,动力学行为平稳等优点,满足了‘小本体’聚合装置的要求,使高效催化剂在“小本体”生产装置的应用成为可能”;“经工业应用,基本达到国际上第三代高效催化剂的水平,这是科技成果转化为生产力的成功实例”;“在国内研制,生产和使用国产高效催化剂方面属领先水平”。“CS-1 型丙烯聚合高效催化剂的研制及工业化试生产”先后获得 1993 年中科院科技进步一等奖和 1995 年国家科技进步三等奖。

1.3 性能特点和优势

CS-1 型催化剂于 1992 年完成工业化生产试验并通过中科院鉴定之后,营口向阳化工厂为适应市场日益增长的需求,不断扩产,相继扩建了年产 20 吨和年产 30 吨的催化剂生产装置。在扩产和扩建的同时,进行技术革新和创新,产品性能不断提高。采用加入不同添加剂和优化工艺条件等方法使催化剂活性,丙烯聚合动力学行为,PP 的表现密度以及颗粒形态(形状和颗粒分布)都有提高或改善。长期以来,CS-1 型高效催化剂生产技术稳定,性能优异,多项指标均达到国际同类产品(例如 TK-II 型高效催化剂)

的先进水平，部分指标甚至已有超过。CS-1 型催化剂与进口型催化剂的性能比较列于表一。

表 1 CS-1 型催化剂与 TK-Ⅱ 型催化剂的性能比较
Table 1 Comparison of the properties for CS-1 and imported catalyst

催化剂	CS-1 催化剂	进口催化剂
Ti 含量(%)	2.35	2.2
活性(KgPP/gcat)	39.1	35.0
PP 堆密度(g/cm ³)	0.47	0.48
PP 等规度(%)	97.7	97.5
PP 氯含量(PPm)	23	30
PP 灰分含量(PPm)	198	200

CS-1 型高效催化剂具有活性高，聚合的 PP 形态好，细粉少，PP 的等规度可调性强(99%~95%可调)，氢调性能良好等特性。CS-1 型催化剂对原料适应性较强，不但能用于裂解气丙烯，而且能用于炼厂气丙烯；在应用装置方面，CS-1 型催化剂既适用于间歇“小本体”装置，也适用连续液相本体法装置及环管装置，应用范围较广。尤其是因等规指数可调，许多生产厂选用 CS-1 型催化剂生产双向拉伸聚丙烯(BOPP)专用料，体现出 CS-1 型催化剂的明显优势，在国内同类产品中一直保持先进水平。性能价格比明显高于进口的同类催化剂(例如 TK-Ⅱ 型和 GF-2A 型)。

2 CS-2 型催化剂

2.1 CS-2 出世，打破垄断

CS-2 型催化剂也是为适应市场需求，自行开发的研制工作。上世纪 80 年代，我国从国外引进多套环管聚丙烯装置(Spheripol 工艺)。此种生产装置使用 FT-4S 球形高效催化剂都必须从国外进口，被称为第四代催化剂的 FT-4S 球形催化剂是由 Montell 公司生产的，价格昂贵，每吨高达 60 万美元。为了尽快打破这种催化剂在中国的垄断，化学所开发了具有自主知识产权的 CS-2 型催化剂。1994 年营口向阳化工厂采用小试结果进行中试，中试制出的催化剂提供大连石化公司有机合成厂，在“小本体”装置上进行的工业应用试验很成功活性高达 6 万倍^[3]。在此基础上，建立了 20 吨/年的工业生产装置，于 1997 年 4 月产出了合格产品，随即在濮阳中原乙烯的 4 万吨 PP/年环管聚合装置上进行工业应用试验，试验顺利成功^[4]。除生产的 PP 细粉稍多外，催化剂性能指标达到代表世界先进水平的 FT-4S 型催化剂水平。随后，CS-2 型催化剂被采用替代 FT-4S 型催化剂并在大连西太平洋石化公司等多家环管式丙烯聚合生产装置上使用，打破了 FT-4S 型催化剂在中国的“一统天下”。从此，中国首次出现了拥有自主知识产权的球型高效催化剂，CS-2 型催化剂便成为第一个国产化的球型催化剂。它的中国发明专利^[5]获得国家知识产权局于 2001 年 12 月颁发的“中国专利优秀奖”。国产 CS-2 型球形催化剂在中国出现之后，FT-4S 球形催化剂在中国的售价便开始下降。

2.2 科研单位与企业联合攻关，加快成果转化

CS-2 型催化剂是一种以球形 MgCl₂ 为载体的球形催化剂。其制备方法与 CS-1 型催化剂迥然不同。CS-2 型催化剂制备用两步法：先制备 MgCl₂ 球形载体，然后将球形载体与 TiCl₄ 和内给电子体反应制得球形催化剂。制备球形载体是关键。制备球形载体有多种方法^[6]。例如，高速搅拌法，挤压喷射法，喷雾干燥(或冷却)法等，不同方法各有优缺点。CS-2 型催化剂采用挤压喷射法制备：溶解的 MgCl₂ 醇合物与分散介质在一定压力下以湍流速度通过直径 1~2mm，长 3m 以上的细管进入冷却的介质，醇合物被分散凝固成球形颗粒。原理和过程虽不很复杂，但影响因素很多，要克服诸多技术和设备上的困难，才能得到需要的结果。从小试、中试到工业化生产，问题随之增多困难更大。主要的困难是生产过程中，系统易发生堵塞，使生产无法继续进行下去，国内外尚无用此方法进行工业化的先例可供借鉴。因此，甚至用挤压喷射法制备球型催化剂小试和中试成功后，对完成工业化生产尚存在不小疑虑。为了尽快攻克难

关实现工业化生产,“球型催化剂工业化研究”被列为国家“九五”重点科技攻关项目。

在向阳化工厂和化学所工程技术人员共同努力下,分析产生堵塞的原因,改进相关设备的关键部位的结构(创新技术),优化工艺流程,终于解决了堵塞等一系列问题,并持续稳定生产出球型催化剂。经过一年多运转,就生产出了二十多吨 CS-2 型球型催化剂,产品在国内 8 个聚丙烯环管生产厂家使用效果良好。此后,营口向阳化工厂不断扩产,年生产能力可达 80 吨。

1999 年 4 月 17 日由营口向阳化工厂和化学所共同承担的“九五”国家重点科技攻关专题“球型催化剂工业化研究”通过了由辽宁省计委,科委和中科院共同组织的鉴定及国家发展计划委员会委托辽宁省计委组织的验收。鉴定认为:“生产的聚丙烯球形催化剂(CS-2 型)已达到目前同类催化剂的国际先进水平”;“形成的工业技术设备简单,催化剂的粒子大小易控制及技术稳定等特点”。验收意见认为:“本专题采用中科院化学所专利技术,自行设计技术路线可行性,工艺装备合理,解决了工业化生产中的一些关键技术,使产品主要技术指标在达到国际先进水平的同时也形成了自己的知识产权,实现了聚丙烯催化剂国产化的目标”;“同时也说明了科研单位与企业联合攻关是加快科技成果转化为生产力的有效途径”。CS-2 球型催化剂的国产化获得 2000 年辽宁省科技进步一等奖。

2.3 性能特点和优势

CS-2 型催化剂制备技术较比其它方法具有设备简单,投资少,成球率高,粒子分布大小较易控制等优点。

催化剂具有高活性,高定向能力,以及聚合物的表现密度高,等规度较易控制,如同 CS-1 型催化剂一样,成为厂家生产 BOPP 专用树脂的优选催化剂。经聚丙烯厂家的应用和国家有关部门鉴定,催化剂的综合性能指标达到国际上同类产品性能最优越的 FT-4S 型催化剂的水平。CS-2 催化剂与进口催化剂的性能比较列于表 2。

表 2 CS-2 型催化剂与 FT-4S 型催化剂的性能比较
Table 2 Comparison of the properties for CS-2 and imported catalyst

催化剂	CS-2 催化剂	进口催化剂
Ti 含量(%)	2.37	2.35
活性(KgPP/gcat)	42.6	40.0
PP 堆密度(g/cm ³)	0.47	0.46
PP 等规度(%)	98.0	97.5
PP 氯含量(PPm)	48	≤50
PP 灰分含量(PPm)	220	≤250

据测算,国外同类型催化剂的生产成本与我国 CS-2 型催化剂的销售成本持平。随着 CS-2 型催化剂的产业化扩大,其综合生产成本可进一步降低。价格优势将更为明显。

3 在竞争中保持有利地位

CS-1 型和 CS-2 型催化剂先后在营口向阳化工厂实现工业生产之后,被国内众多聚丙烯生产厂(包括大聚丙烯和小本体装置)采用,逐渐取代进口的高效催化剂生产量和销售量逐年上升。据估计,1998 年使用和试用 CS-1 型高效催化剂的厂家就有 22 家,占装置总数的 44%^[7]。2001 年国内市场占有率超过 50%。直至 2002 年营口向阳化工厂已建成 CS 型(CS-1 和 CS-2)高效催化剂装置的年生产能力达 160 吨,当年生产 CS 型催化剂近 80 吨,生产总值超过一亿元。CS-1 型和 CS-2 型催化剂还先后于 1997 和 1999 年开始销售到伊朗和印尼等多个国家,销售量逐年增加。近年来在国内外催化剂市场竞争日益激烈的情况下,由于 CS 型催化剂的综合性能好,等规度可调性强等性能特点以及性能/价格比的优势,在竞争中仍处于有利地位。

4 结语

(1)CS 型催化剂率先实现国产化,打破了我国一直完全依赖进口高效催化剂的局面,并产生了巨大的经济效益;

(2)CS 型催化剂具有自主知识产权。在国产化和工业应用过程中,解决了一系列不可避免的困难和技术难关;

(3)CS 型催化剂进入市场的竞争优势,主要是性能优势。CS 型催化剂具有高活性,高立构定向性,形态好,良好的氢调性能和聚合动力学行为以及对原料丙烯的适应性强,“大聚丙”和“小本体”装置都可应用,尤其在 PP 等规度可调性较好和性能价格比方面处于有利地位。

参考文献:

- [1] 王一轩. 合成树脂及塑料, 1991, 8(1): 10~15.
- [2] 李玉贵. 合成树脂及塑料, 1999, 7(4): 9~14.
- [3] 王思军. (a)合成树脂及塑料, 1996, 13(4): 23~25; (b)合成树脂及塑料, 1997, 14(3): 35~38.
- [4] 肖万才, 徐金龙, 陈永忠, 刘贵胜. 石化技术, 2000, 7(2): 85.
- [5] 肖士镜, 谢光华, 王惠芳, 周利蓉, 贺大为. 烯烃聚合载体催化剂体系及制备法, 中国专利, ZL, 94103454.2.
- [6] 肖士镜, 余赋生著. 烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃. 北京工业大学出版社, 2002, P. 33.
- [7] 王修华, 朱丽萍. 化工进展, 1999, 3: 50.

The Development, Production and Industrial Application of CS-1 and CS-2 High Efficiency Catalysts

XIAO Shi-jing

(Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The CS-1 and CS-2 high efficiency catalysts were successfully applied in polypropylene production plants at home and abroad. The industrial application demonstrated that catalysts have high activity and superior comprehensive performance (including high stereospecificity, good morphology, hydrogen adjustability and kinetic behavior) and the features of eminent PP isotacticity adjustability and resistibility to the impurities in propylene. In this paper the situation of the development, industrial production and the commercial application were briefly described.

Key words: Zeigler-Natta catalysts; Polypropylene; Polymerization