

高分子科学 与工业

金属茂催化剂及其聚烯烃的研究开发

陈 伟 景振华

(中国石油化工总公司石油化工科学研究院*, 北京, 100083)

提要 本文在综述国外金属茂催化剂及其工业化概况的基础上,报道了石油化工科学研究院从事烯烃聚合金属茂催化剂及用其制备聚烯烃的研究进展。已成功开发出独特的制备线性低密度聚乙烯复合金属茂、限制几何构型复合金属茂和间规选择性复合金属茂及其负载化的专利技术。分别在石油化工科学研究院、扬子石化公司、兰州化学工业公司运用淤浆、本体、气相聚合工艺对所得负载型金属茂催化烯烃聚合的催化性能进行了评价。

关键词 金属茂催化剂, 聚烯烃, 研究开发

1 前言

金属茂催化剂对烯烃聚合显示出优异的催化特性,对其研究开发的重要性在国际上已得到普遍共识。金属茂作为继高效载体型催化剂之后的新一类烯烃聚合催化剂,今后将逐步在现有聚合装置上部分替代传统的催化剂。值得

注意的是,具有特殊优异性能的金属茂基聚烯烃新型树脂材料已经开始进入塑料产品市场。所以从现在起至 21 世纪前期,聚烯烃催化剂将进入一个金属茂与 Ziegler-Natta 型催化剂相互补充、共同发展的新时期。

表 1 金属茂及其聚烯烃的发展进程

阶 段	年代	开创人	催化体系	性能及产品
第一阶段	1952	Fischer	二茂铁	
	1955	Natta	金属茂/烷基铝	低活性
	1973	Reichert	金属茂/烷基铝/微量水	低活性
第二阶段	1975	Kaminsky, Sinn	金属茂/烷基铝/少量水	高活性
	1977	Kaminsky, Sinn	金属茂/甲基铝氧烷	高活性
第三阶段	1982	Brintzinger	C2 对称手性金属茂	
	1984	Ewen	C2 对称手性钛茂	等规聚丙烯
	1985	Kaminsky, Brintzinger	C2 对称手性锆茂	高等规度聚丙烯
	1988	Ewen	Cs 对称锆茂	高间规度聚丙烯
新时期	1990~	Exxon, Dow, Hoechst, Fina, 出光等		LLDPE, LCBPE, iPP, sPP, sPS 等

LLDPE 为线性低密度聚乙烯; LCBPE 为长链支化聚乙烯; iPP 为等规聚丙烯; sPP 为间规聚丙烯; sPS 为间规聚苯乙烯。

石油化工科学研究院以间规选择性金属茂催化剂及其间规聚丙烯的研究作为开发金属茂聚烯烃系列产品的突破口,形成了具有中国石

* 合作单位:中国石油化工总公司兰州化学工业公司、中国石油化工总公司扬子化学公司。

参加研究工作的主要人员有:吴为民、邓毅、崔春明、孙春燕、时晓岚、原思新、王金伟、侯明铨、邓京波。



陈 伟 男, 1960 年生。1982 年毕业于成都科技大学高分子材料专业。1987 年赴荷兰、美国攻读博士学位, 并完成博士后研究工作。1994 年由中国石油化工总公司招聘回国。现从事金属茂催化剂及其聚烯烃的研究开发工作。

油化工总公司独特的复合型金属茂制备专利技术, 同时在金属茂的负载化和催化剂配制以及助催化剂甲基铝氧烷(MAO) 制备等方面也获得重要阶段性成果。

2 国外金属茂聚烯烃研究进程及现状简述

金属茂催化剂用于烯烃聚合已经经历了 3 个主要发展阶段, 现在已开始逐步进入工业化

应用(见表 1)。

迄今为止, 全世界用于研究开发金属茂及其聚烯烃的总投资超过 30 亿美元, 批准专利已达 300 份以上, 合成出不同结构的金属茂多达一百多种。根据所公布的专利及文献报道, 发现不同结构的金属茂催化剂催化烯烃聚合可获得不同的聚烯烃产品(表 2)。

表 2 金属茂聚烯烃国际开发现状

金属茂	非桥型	限制几何构型	桥联 C2 对称手性	桥联 Cs 对称	单茂型
聚烯烃	LLDPE	LCBPE	iPP	sPP	sPS
领先公司	Exxon	Dow	Hoechst	Fina	出光
催化剂技术	Exxpol	Insite			
工艺	Unipol 气相	溶液	环管本体	环管本体	溶液
生产装置规模	(25 ~ 40) 万 t/a	> 5 万 t/a	~ 15 万 t/a	2 万 t/a	5kt/a
试车时间	1995	1993	1995	1993	1996(?)

2.1 金属茂线性低密度聚乙烯(LLDPE) 和聚乙烯塑性体(Plastomer)

美国 Exxon 化学公司在金属茂催化剂用于开发聚烯烃材料, 特别是线性低密度聚乙烯方面堪称领导世界潮流。现已商业化的两类聚乙烯树脂材料的性能和应用见表 3。

表 3 Exxon 开发金属茂聚乙烯产品

	LLDPE	Plastomers
商品名称	EXCEED	EXACT
相对密度	0. 917	0. 86 ~ 0. 915
工艺	Unipol 气相	高压
生产能力	(25 ~ 40) 万 t/a(1995)	2. 5 万 t/a(1991)
性能	MI: 1. 0g/ 10min MB: 118 °C 断裂伸长: 570% 厚度: 20µm 光泽度(45°): 47% 拉伸强度: 8. 4MPa	
优点	低抽出物 抗冲强度高 透明性好 低热封温度	韧性好 低热封温度 低抽出物 透明性好 弹性、柔软 流动性好
应用	吹塑拉伸膜 运输包装袋 改性管(线) 材	

特别值得一提的是, Exxon 公司于 1995 年 4 月已成功地将他们开发的 Exxpol 金属茂催化剂技术与“超冷凝气相工艺”相结合, 在现有气相聚合反应工业装置上生产出线性低密度聚乙烯。根据 Exxon 公司的报道, 金属茂与“超冷凝气相工艺”配合使用可使现有生产装置的生产能力提高 60% ~ 200%, 而投资却比新建一个工厂少一半左右。

2.2 金属茂长链支化聚乙烯(LCBPE) 和聚乙烯弹性体(Elastomers)

1989 年, Dow 化学公司合成出一种名为“限制几何构型”的金属茂催化剂(商品名为 Insite)。该金属茂经甲基铝氧烷(MAO) 或硼化合物活化形成离子型催化活性中心后, 催化乙烯与 1- 辛烯共聚合, 获得长链支化聚乙烯(Long Chain Branch PE)。截至 1994 年 1 月, Dow 公司已开发出 14 个牌号 AFFINITY 的塑性体(POPs) 和 7 个牌号 ENGAGE 的弹性体(POEs)。据报道, 这些新型树脂可能替代现有的氟代聚氯乙烯、乙丙橡胶、聚醋酸乙烯酯等产品。在包装、个人保健、医疗产品、耐磨材料、密封剂、薄膜、电线、电缆、汽车配件、管材等方面有着潜在的应用市场。1993 年, Dow 化学公司

已把它在美国 Freeport 的一个 5.6 万 t/a 装置(溶液法聚合工艺)改造成使用金属茂催化剂的装置,现在正着手在美国、西班牙、荷兰等地改建和新建(5~10)万 t/a 级装置,并寻求 2000 年内在亚洲建一套 50 万 t/a 级生产装置。在 1996 年金属茂年会上, Dow 化学公司还用“Insite”催化剂技术开发出“具有连接链的半结晶性聚乙烯”(semi-crystalline PE with tie chain)和“窄组成分布聚乙烯”(narrow compositional distribution PE)新材料。这些新型树脂材料不仅保持了金属茂聚乙烯的优异性能,同时使其加工性能得到明显改善。另外, Dow 化学公司还积极与美国 DuPont 公司合作,用“Insite”催化剂技术开发乙烯/丙烯/二烯三元共聚物(EPDM)、乙丙橡胶(EPR)和乙烯/苯乙烯共聚物等弹性体材料,并且将分子设计引入金属茂聚烯烃的研究之中。

2.3 金属茂等规聚丙烯(*i*PP)及环烯烃共聚物(COC)

德国 Hoechst 公司开发出具 C2 对称手性金属茂催化剂,采用现有环管本体聚合工艺生产等规聚丙烯,其生产能力已达 10 万 t/a 以上,商品名为 Hostacen,分纺丝、注塑、薄膜级牌号,产品性能具有纺丝速度快、薄膜透明性好等优点。

另外, Hoechst 公司与日本三井油化公司合作,共同开发出环烯烃共聚物新型材料,生产能力将达到千吨/年规模,商品名为 TOPAS。产品主要用途为良好的光盘基材,具有更优异的光学性能,如高的贮存容量、低的信/噪比等,可望取代现有市场上的聚碳酸酯等材料。

2.4 金属茂间规聚丙烯(*s*PP)

间规聚丙烯是由美国 Fina 石油化学公司于 1989 年首次开发出的一种新型聚丙烯树脂材料。与现有的等规聚丙烯相比,间规聚丙烯以它更低的结晶度、良好的透明性、透气性和耐冲击、耐辐射性而显示出潜在的应用前景。1993 年, Fina 公司与日本三井东压化学公司合作,在位于美国 Texas 州的 La-Porte 采用金

属茂催化剂成功地运转了一套 2 万 t/a 间规聚丙烯环管式本体聚合装置。目前已开发出实用产品,如具有较好透明性、耐辐射性的薄膜、医用注射器、管材等。

2.5 金属茂间规聚苯乙烯(*s*PS)

间规聚苯乙烯是由日本出光兴产公司首次开发成功的。*s*PS 与现有的常规聚苯乙烯不同,强度颇高,熔点可高达 270℃。*s*PS 具有极好的电性能以及优良的耐化学、耐水和耐蒸汽性能,在电子、家电、机械、汽车工业等方面具有很大的潜在市场,可望替代价格昂贵的 ABS 和聚酯树脂。目前,出光公司在日本千叶厂建立了一套 5kt/a 级规模的半工业化装置生产间规聚苯乙烯,计划 1996 年底试车生产。

3 石油化工科学研究院(RIPP)开展金属茂及其聚烯烃研究的进展概况

3.1 聚乙烯金属茂催化剂的开发

中国石化总公司石油化工科学研究院针对线性低密度聚乙烯和长链支化聚乙烯开发出 NBM 和 CGM 两个系列共 10 余种不同结构的复合型金属茂催化剂。形成 5 篇有关金属茂合成和金属茂负载化以及催化剂配制技术的专利,完成金属茂催化剂的优选及合成路线优化,金属茂批量合成达到(50~100)g 的规模。目前正在进行聚乙烯金属茂催化剂公斤级放大试验。另一方面,经过大量实验探索,完善了金属茂的负载化方法,确定了催化剂的优选配方及其配制条件。于 1996 年 8 月在兰州化学工业公司与兰州化工研究院和兰州化学工业公司 303 厂密切合作共同进行了 SiO₂ 负载型催化剂的模式评价,包括 5L 釜淤浆聚合、 ϕ 100 气相流化床聚合试验,均取得了满意的结果。表 4 列出了部分实验结果。

3.2 间规聚丙烯金属茂催化剂的研制

石油化工科学研究院的首创性工作合成出间规选择性复合型金属茂催化剂,其基本结构为二苯基亚甲基桥—环戊二烯基—苄基—二氯化锆,用所得催化剂催化丙烯聚合,在国内首次获得合格的间规聚丙烯。

该研究院开发间规聚丙烯金属茂催化剂主要经历了3个阶段。第一阶段为复合型金属茂催化剂的专利创新。首先用环戊二烯与二苯甲酮反应,合成出二苯富烯,实现了间规选择性金属茂催化剂基本原料的国产化(实验室批量放大合成达50g~100g规模,产率达50%以上),元素分析、核磁共振、熔点分析表明,产品纯度及外观均达到进口样品的标准。二茂配体的合成通过二苯富烯与茚反应制得。选用元素分析、质谱分析、核磁共振以及热分析(DSC)进行表征,均证实了所得二茂配体的结果和纯度符合要求。二茂配体与 $ZrCl_4$ 络合反应后得到复合型金属茂催化剂。经核磁共振分析、元素分析及电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-AES)分析,初步推测出该催化体系为“金属茂-无机盐-给电子体”三元加合物,即复合型金属茂催化剂。该催化剂技术具有如下先进独特的性质:复合型金属茂具有新颖的结构和组成;所得复合型金属茂较常规金属茂稳定性明显提高,合成、分离步骤大为简化,便于贮存、运输和使用;负载化方法简单易行,且保持了相应均相金属茂的间规选择性。该技术已获中国专利申请号,同时正在申报国外专利。当选用甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂时,考察复合型金属茂催化丙烯聚合,不论是在常压还是在高压聚合条件下,采用溶液或本体聚合方法,均获得了合格的间规聚丙烯,其三单元间规构规整度(rr)达到80%~93%(表5)。

在此基础上,该研究院与扬子石化公司大力合作,在总公司科技开发中心指导下开展了间规聚丙烯金属茂催化剂中试聚合评价试验。第二阶段的工作主要集中在间规选择性均相金属茂催化剂催化丙烯的液相本体聚合模式试验(2L釜)。于1996年1月与扬子研究院共同进行了大量探索性实验,考察了金属茂催化剂用量、MAO与金属茂摩尔比等对催化活性、聚合反应及聚合物形态的影响;优选了聚合温度及压力;确定了最佳MAO加入方式。同时也发现了存在的主要问题,即聚合反应严重粘釜;聚

合物堆密度太低、流动性欠佳。

针对以上问题,及时开展了间规选择性金属茂催化剂的负载化研究,包括配制方法的创新,使研究工作进入第三阶段。1996年5月在扬子研究院的全力配合下,首先完善了间规选择性金属茂的负载化方法,不仅保持了负载型金属茂与均相金属茂相当的活性,而且发现负载型催化剂对丙烯聚合具有更好的间规选择性。同时初步解决了金属茂催化剂用于丙烯液相本体聚合中的一大工程难题——粘釜问题。另外,国家科委在石油化工科学研究院举行“九五”攻关考评实验期间,进一步地优化了其减粘釜方法,同时使所得间规聚丙烯的堆密度大大提高,流动性也明显改善。

3.3 关于助催化剂(MAO)的开发

石油化工科学研究院一直致力于MAO的合成研究和放大制备。除创新开发出乳化法制备MAO的专利技术外,还掌握了结晶水法制备MAO的技术,并且已将实验室批量合成MAO的规模从10g/批扩大到100g/批左右。在此基础上,该院与兰州化学工业公司合作,共同与总公司科技开发中心签订了批量5kg级制备MAO及其原料三甲基铝(TMA)的研究开发合同。目前兰州化工研究院已完成TMA实验室合成路线的优化;石油化工科学研究院已完成MAO公斤级制备装置的基础设计。值得一提的是,日前用兰州化工研究院制备的TMA合成MAO获得成功,并与石科院开发的复合型金属茂配合使用,在兰化303厂 $\Phi 100$ 气相流化床上进行乙烯聚合评价,其催化活性与用进口MAO时相当(表4)。它标志着我们有可能实现金属茂催化剂(包括助催化剂MAO及其原料TMA)的全部国产化。

4 结束语

用金属茂催化剂制备的聚烯烃新材料(MPO)应用领域非常广泛。就目前国际上推广应用的情况来看,MPO成本和售价较高是必须解决的关键问题之一。当然,如果MPO具有一些独特的性能或能替代PVC和工程塑料

等,即使价格略高于传统的聚合物材料,其应用前景也是令人乐观的。

表 4 兰州化学工业公司金属茂聚乙烯模式试验

样品	工艺	Al/Zr	温度 / °C	压力 / MPa	共聚单体	活性 / gPE°mol Zr ⁻¹ °h ⁻¹	堆密度 / g°cm ⁻³	密度 / g°cm ⁻³	MI / g°10min ⁻¹ / ×10 ⁻⁴	M _w	D (分子量分布)	T _m / °C
RIPP-1	淤浆	250	60	0.6	己烯-1	1.5×10 ⁶	0.185	0.915	0.12	6.6	3.38	125
RIPP-2	气相	250	60~70	0.4	丁烯-1	2.96×10 ⁶	0.298	0.916	0.07	14.46	3.98	137
RIPP-3	气相	500	* 60~70	0.4	均聚	4.64×10 ⁶	0.331	0.946	0.037	15.84	3.93	144
EXCEED	气相				己烯-1			0.917	3.597			116

* TMA 及 MAO 均为兰州化工研究院合成。

表 5 间规选择性金属茂催化丙烯聚合

样品	工艺	Al/Zr	温度 / °C	压力 / MPa	活性 / g sPP°mol Zr ⁻¹ °h ⁻¹	rr / %	T _m / °C	结晶度 / %	M _w / ×10 ⁻⁴	D	密度 / g°cm ⁻³
RIPP-1	溶液	600	40	常压	2.8×10 ⁴	80	107		22.0	2.00	
RIPP-2	溶液	300	50	0.7	1.0×10 ⁵	92	121/130	52.96	45.6	2.16	0.907
RIPP-3	本体	1000	50	2.0	5.0×10 ⁶	93	129/135	50.07	46.6	3.10	0.905
Exxon sPP	本体					91	117/127	38.86	20.7	2.89	0.877
燕山 iPP	本体					—	162	62.95	28.5	10.03	0.91

5 参考文献

1 Clyde F P. Opening Remarks. MetCon'95. Houston; 1995

2 The Catalyst Group. MetCon'96. Houston; 1996

3 Shamsoum E S. MetCon'94. Houston; 1994

4 Swogger K W. MetCon'95. Houston; 1995

Research and Development on Metallocene Catalysis for Olefin Polymerization

Chen Wei, Jing Zhenhua

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083)

Summary This report is a primary introduction about the progress on metallocene catalysts and metallocene based polyolefins in Research Institute of Petroleum Processing (RIPP), SINOPEC.

Key word Metallocenes, Polyolefins, Research and development