

预聚合条件对高效催化剂催化乙烯气相聚合的影响*

伍 青 王海华 林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 采用经预聚合处理的 MgCl_2 负载的钛系催化剂进行乙烯气相聚合和淤浆聚合比较。乙烯淤浆聚合其表观动力学呈现为加速型或渐升衰减混合型, 而气相聚合则为衰减型。在聚合前期阶段, 气相聚合速度明显高于淤浆聚合速度。这样的差别是由于淤浆聚合中明显存在着单体在颗粒中扩散受阻的影响, 气相聚合中则存在过热现象。测定了两种聚合方式中催化剂的钛价态, 结果表明气相聚合条件下钛的价态分布比淤浆聚合更大程度倾向于低价态。催化剂预聚合温度和预聚合产率对气相聚合活性及表观动力学行为的影响表明预聚合工艺是气相聚合反应平稳控制有效技术。

关键词 钛系载体催化剂, 乙烯气相聚合, 预聚合, 动力学

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^[1]。此外, 当加入 α -烯烃与乙烯共聚合时, 不象淤浆法那样受到产物溶解的限制, 可由同一装置生产高密度聚乙烯, 线性低密度聚乙烯, 超低密度聚乙烯和嵌段共聚物。由于具有这些优点, 近年来气相法工艺得到很快的发展。

气相法和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或结块。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_2) 作载体^[2,3], 或通过预聚合处理技术^[4,5]改善催化剂的流动性。此外, 气相聚合的动力学行为也影响到对催化剂的设计。关于对乙烯气相聚合行为的研究报道尚少^[6,7]。本文用研磨法制备的高效催化剂与一定粒度的 PE 混和并经预聚合处理在搅拌床中进行乙烯气相聚合, 就其表观动力学行为与淤浆聚合进行比较。研究预聚合温度和预聚产率对气相聚合的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

化学纯己烷, 庚烷, 辛烷经 0.4nm 分子筛干燥, 并用高纯 N_2 鼓泡除氧处理。聚合级乙烯经锰分子筛和 0.3nm 分子筛除氧和干燥。

1.2 母体催化剂

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

* 1993-11-17 收稿; 国家自然科学基金资助项目

1.3 预聚合

0.3g 母体催化剂与 3gPE 粉(粒度为 100—150 μm)混合均匀后,加入 1mmol $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 和 50ml 己烷。聚合速度由乙烯分压控制,在预定温度下聚合超过 6 小时。聚合完毕后,减压下蒸去溶剂,得到流动性良好的预聚物。聚合程度以预聚产率 gPE/gcat 表示。

1.4 乙烯聚合

乙烯淤浆聚合在 250ml 玻璃瓶中以常规方法进行。

乙烯气相聚合在装有聚四氟乙烯搅拌桨的球形玻璃瓶中进行。为达到使颗粒充分分散和悬浮在瓶中的效果,弧形搅拌桨贴近玻璃瓶底部,并预先加入粒度为 200 μm PE 粉 2 g。在 N_2 下加入约含 0.5mgTi 的预聚物和 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ($\text{Al/Ti} = 80$)。搅拌混合后,通入乙烯气体聚合。搅拌速度为 500rpm,乙烯分压 107kPa。用水浴维持聚合体系温度恒定。

1.5 分析测定

乙烯单体在庚烷和辛烷中不同温度下的浓度由气相色谱测定。

催化剂中钛价态测定按文献[8]方法进行。催化剂与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 在聚合条件下反应 1h 后,用己烷洗涤三次除去铝化合物,然后用两次滴定法分析 Ti^{3+} 和 Ti^{2+} 含量。用分光光度法测定总钛量。

2 结果与讨论

2.1 气相聚合与淤浆聚合的比较

为防止由于搅拌分散不好造成结块或附着于反应器壁上而影响聚合研究的稳定性,考察了搅拌转速的影响。在我们的实验条件下发现只要高于 450rpm,搅拌转速对聚合活性没有影响,颗粒平稳悬浮于反应瓶中,不产生颗粒间粘结,反应瓶壁清晰而没附有粒子,实验重现性好。同样淤浆聚合时搅拌转速也选择在聚合活性稳定的范围内。

表 1 列出了不同聚合温度下气相聚合和淤浆聚合在 2h 内的平均活性。由于这两种聚合方式的单体浓度不同,用常规的活性表达方式 $A(\text{KgPE/gTi}\cdot\text{h})$ 不可互相比,将其对单体浓度归一化的 $A'(\text{KgPE/gTi}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l})$ 较为合理。两种聚合方式的归一化 A' 都随聚合温度升高而增加,但增加的程度有所不同。当温度从 50 $^{\circ}\text{C}$ 变化到 90 $^{\circ}\text{C}$,气相聚合的 A' 从 82 $\text{KgPE/gTi}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l}$ 增加到 425 $\text{KgPE/gTi}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l}$,而淤浆聚合的 A' 从 23 $\text{KgPE/gTi}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l}$ 增加到 525 $\text{KgPE/gTi}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l}$ 。显然,淤浆聚合 A' 增加的幅度更大。在相同温度下,由辛烷作溶剂改为性质一样而沸点不同的庚烷作溶剂,淤浆聚合 A' 不变,说明淤浆聚合不依赖于溶剂。

前人的研究工作^[9-12]表明用高效催化剂进行的乙烯淤浆均聚合其聚合速度常为单体扩散状况所影响,动力学常表现为渐升缓慢衰减型。当 α -烯烃加入与其共聚,有利于单体扩散,结果使聚合速度提高,动力学也转变为衰减型。我们曾报道用经预聚合的催化剂进行乙烯淤浆聚合也存在单体扩散的影响^[13]。图 1 是不同温度下气相聚合和淤浆聚合表观动力学的比较。对于淤浆聚合,在较低温度时聚合速度随时间呈渐升型变化,当温度升高,转变为初期渐升后期缓慢衰减的混合型变化。对于气相聚合,聚合速度均呈衰减型变化,聚合开始短时间内即达到最高的聚合速度。较低温度(如 50 $^{\circ}\text{C}$)时,整个聚合期间

Tab. 1 Comparison of gas-phase polymerization with slurry polymerization*

Medium	T(°C)	A(KgPE/gTi·h)	A'(KgPE/gTi·h·mol/l)
Gas	90	17.1	425
	70	11.0	261
	50	3.68	82
Octane	90	23.9	525
	70	12.0	177
	50	2.87	23
Heptane	70	8.05	183

* Prepolymerization: in hexane, $T = 22^{\circ}\text{C}$, $\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{Ti} = 5$, Yield = 20g/gcat. Polymerization: $\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{Ti} = 80$

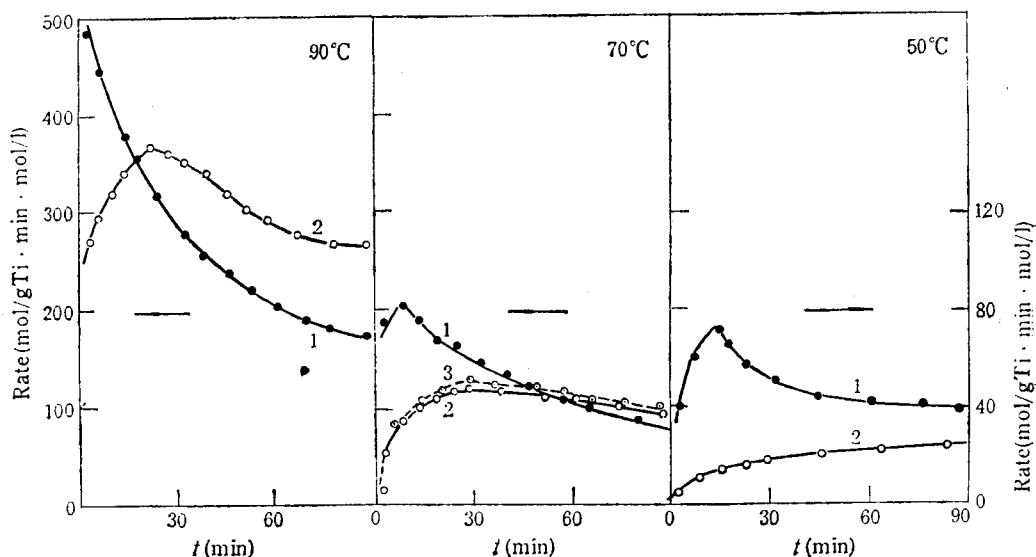


Fig. 1 Variation of rate of ethylene polymerization with time gas-phase polymerization (1); slurry polymerization in octane (2); in heptane(3)

其速度都比淤浆聚合速度高,但较高温下,前期速度高于淤浆聚合,后期则低于淤浆聚合。这样的表现动力学差别部分原因是由于这两种聚合过程中单体扩散状况的不同。在淤浆聚合中,单体在催化剂颗粒中的初级粒子间的扩散系数 D_i 较小,聚合速度为其扩散速度所限制。这种单体扩散状况是随聚合时间而变的。聚合开始初期阶段,在单位体积颗粒上发生聚合反应的体积速度 (Volumetric rate^[4]) 最大,而发生聚合反应的颗粒表面积最小,受单体扩散抑制最明显。随着聚合进行,催化剂颗粒发生分裂并逐渐增大,表面积也随之增大,使单体扩散加快;同时,部分催化活性中心失活也使单体扩散的影响减低。而气相聚合过程的扩散系数 D_i 比淤浆聚合过程要高 2—3 个数量级^[4],因而受单体扩散影响较小,催化剂颗粒可更快分裂,在较短时间内活性中心即能较充分发挥其催化活性,聚合速度较快达到最大值。温度提高,有利于加快这一过程,使达到最大聚合速度的时间缩短。

另一方面,气相聚合初期阶段具有较高聚合速度的另一部分原因是存在过热的影响。

淤浆聚合在液体介质中进行,聚合反应热较易通过液体传递出去。而在气相聚合中,反应热只能靠导热能力较低的气体或颗粒与反应器壁接触而传递,瞬间未能完全传递出去的热量使颗粒的实际温度比从反应器中测得的温度要高,其结果使聚合速度增加。尤其在聚合初期,颗粒小而体积速度大,过热较明显,致使聚合速度峰值更明显。当颗粒随聚合增大,反应热能分散在较大体积的颗粒上,加上聚合速度自然衰减使放热量减少,过热的影响随之减少。

2.2 不同聚合方式下钛的价态

在较高温度下($\geq 70^\circ\text{C}$)气相聚合后期聚合速度明显低于淤浆聚合。引起这样的差别有两种可能:单体透过初级粒子表面聚合物向活性中心扩散受聚合物增加的影响;颗粒中的 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 浓度在气相聚合中大于在淤浆聚合中(溶剂的稀释),使气相聚合中的活性中心 Ti 更大程度地被还原为没有活性的低价态。对这两种可能性进行了检验。

对前者,用延迟聚合方法检验,即预聚物与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 在聚合温度(90°C)下空白搅拌

1h 后再通入乙烯气体聚合。其聚合速度与正常聚合速度比较见图 2。延迟加入乙烯其聚合速度基本上与正常聚合的后期速度一致,说明后期聚合速度大小与是否形成聚合物无关。

对第二种可能性的检验是用催化剂在聚合条件下与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 反应,然后测定钛的价态进行比较,结果见表 2。不论在任何温度下,在 N_2 介质中催化剂与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 作用得到的 Ti 的价态分布明显比在辛烷介质中更大程度倾向于低价态。由此有理由推测气相聚合时活性中心更容易被过度还原而失去活性或降低了活性,使聚合后期聚合速度低于淤浆聚合速度。

但在较低温度下(如 50°C),淤浆聚合受前述的单体扩散的影响在较长时间存在,因此,在实验时间内气相聚合速度都高于淤浆聚合。

Tab. 2 Oxidation states of titanium activated by $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ under the conditions of gas-phase and slurry*

Medium	$T(^{\circ}\text{C})$	$\text{Ti}^{4+}(\text{mol}\%)$	$\text{Ti}^{3+}(\text{mol}\%)$	$\text{Ti}^{2+}(\text{mol}\%)$
N_2	50	0.8	34.0	65.2
	90	0.7	26.7	72.8
Octane	50	27.9	50.4	21.6
	90	22.8	46.4	30.8

* $\text{Al}/\text{Ti} = 80$, 60min

综上所述,气相聚合与淤浆聚合在表观动力学上的差别是由单体在颗粒中扩散状况,过热和活性中心浓度不同所引起的。淤浆聚合速度受单体在颗粒中扩散速度所限制,在聚合初期尤为明显;气相聚合初期存在过热现象;气相聚合中活性中心更易受烷基铝还原

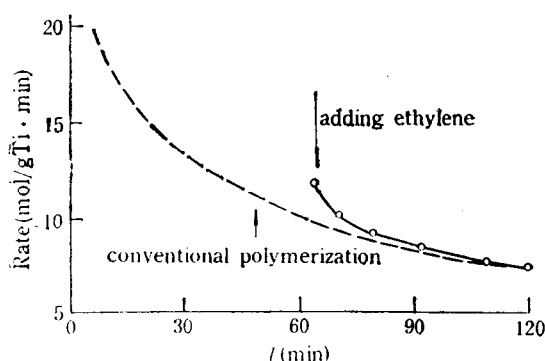


Fig. 2 Influence of delay addition of ethylene on the rate of the gas-phase polymerization

而失活。

2.3 催化剂预聚合温度及产率的影响

催化剂预聚合处理除提高颗粒流动性和使颗粒不易破碎外, 丙烯淤浆聚合研究发现对其后的催化活性也有影响^[15,16]。为此研究了催化剂预聚合温度及预聚产率对乙烯气相聚合活性的影响, 结果见表 3。预聚合温度在 20—65℃ 范围内, 气相聚合的活性随预聚合温度提高而下降。从聚合速度随时间的变化(图 3,4) 来看, 预聚合温度提高使整个气

Tab. 3 Effect of prepolymerization temperature and yield on gas-phase polymerization of ethylene*

Prepolymerization condition		$A(\text{KgPE/gTi} \cdot \text{h})$
$T(^{\circ}\text{C})$	$Y(\text{gPE/gcat})$	
20	22	17.1
	80	13.7
45	23	13.4
	78	12.3
65	20	12.8
	49	11.3
	83	10.5

* Polymerization; $T = 90^{\circ}\text{C}$, $\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{Ti} = 80$

相聚合期间的聚合速度都降低, 但前期速度降低更多。这是由于高的预聚合温度, 使催化剂中那些容易衰减的活性中心在预聚合期间失活, 相当于催化剂被陈化的效果。

预聚产率增加也使气相聚合活性有所下降。气相聚合活性下降主要表现在聚合前期阶段聚合速度的下降, 而对聚合后期速度影

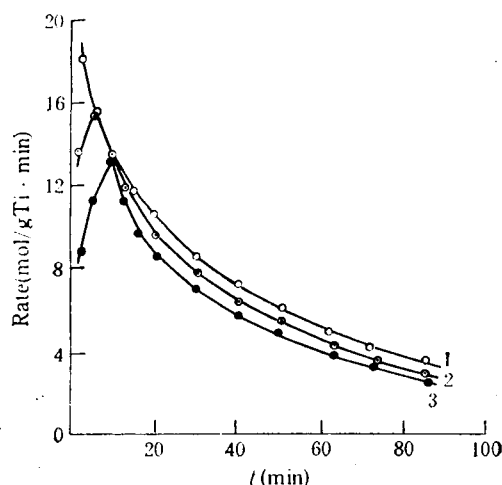


Fig. 3 Rate-time plots for the ethylene gas-phase polymerization

Prepolymerization: $T = 20^{\circ}\text{C}$ (1); 45°C (2); 65°C (3); yield = 20g/gCat

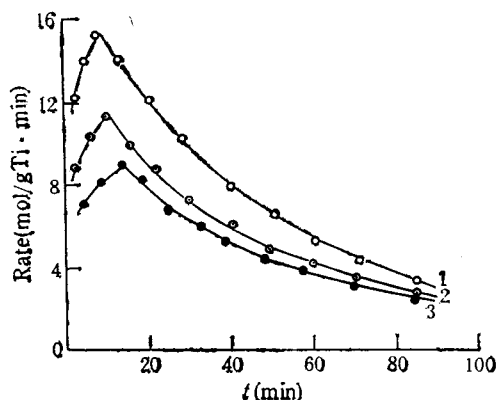


Fig. 4 Rate-time plots for the ethylene gas-phase polymerization

Prepolymerization: $T = 20^{\circ}\text{C}$ (1); 45°C (2); 60°C (3). yield = 80g/gCat

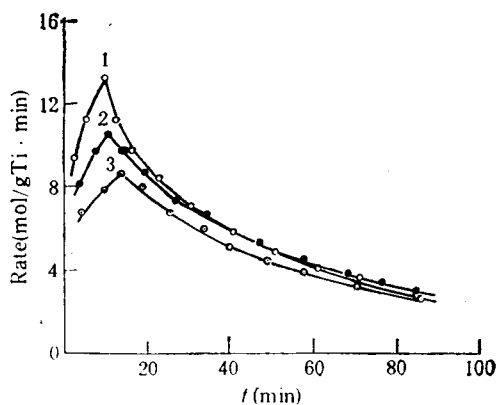


Fig. 5 Rate-time plots of the ethylene gas-phase polymerization

Prepolymerization yield = 20g/gCat(1); 49g/gcat(2); 83g/gCat (3)

响不大(见图5)。正如前述,在气相聚合前期颗粒体积小,体积速度大,聚合反应热瞬间难以传递出去而造成过热,结果使聚合速度有所增加。而较高预聚产率的预聚物具有较大的体积,可以减低气相聚合前期过热程度,使整个聚合期间速度变化变得平缓。由此可见采用适当的预聚合工艺对于气相聚合平稳控制是十分有效的技术。

参 考 文 献

- [1] 陈乐怡. 合成树脂与塑料, 1992, 9(1): 45
- [2] Miles D L, Karol F J, Goeke G L, *et al.* *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] Jejelowo M O, Lynch D T, Wanke S E. *Macromolecules*, 1991, 24: 1755
- [7] Salajka Z, Kratochvila J, Hamrik O, *et al.* *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1990, 28: 1651
- [8] Chien J C W, Nozaki T. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1991, 29: 505
- [9] Busico V, Corradin P, Ferraro A, *et al.* *Makromol Chem*, 1986, 187: 1125
- [10] Munoz-Escalona A, Garcia H, Albornoz A. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34: 977
- [11] 伍青, 林尚安, 高等学校化学学报, 1992, 13: 1479
- [12] 王建国, 黄葆同, 高分子学术论文报告会预印集, 长春, 1992, 16
- [13] Wu Q, Wang H, Lin S. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1992, 13: 357
- [14] Floyd S, Heiskanen T, Taylor T W, *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1987, 33: 1021
- [15] 张科, 唐士培. 石油化工, 1989, 18: 581
- [16] Yano T, Inoue T, Ikai S, *et al.* *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1986, 7: 491

THE EFFECT OF PREPOLYMERIZATION PROCESS ON GAS-PHASE POLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH HIGHLY ACTIVE CATALYST

WU Qing, WANG Haihua, LIN Shangan

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Gas-phase polymerization of ethylene over a prepolymerized MgCl_2 -supported TiCl_4 catalyst was compared with slurry polymerization. An acceleration-type or hybrid-type rate behavior for the slurry polymerization, but a decay-type rate behavior for the gas-phase polymerization have been observed. The difference in the apparent kinetics between these two processes could result from monomer diffusion resistance in the slurry polymerization and overheat effect in the gas-phase polymerization. The measurement of the oxidation states of titanium in the catalyst indicated that more titanium ions were reduced to lower oxidation state in the gas-phase process than in the slurry process. The prepolymerization temperature and yield also remarkably affected the polymerization activity and kinetic behavior.

Key words Supported titanium catalyst, Gas-phase polymerization of ethylene, Prepolymerization, Kinetics