

研究论文

茂金属加合物技术的工业应用试验

陈 伟 郑 刚 王如恩 徐 歆 郭子芳

(中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

王洪涛 杨宝柱 韩言青 井向华

(中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司, 山东 淄博 255410)

摘 要 根据中国石化集团公司开发的茂金属加合物专利技术, 进行了活性组分负载化研究, 完成了茂金属加合物催化剂催化乙烯以及乙烯与 α -烯烃共聚的淤浆、环管淤浆、气相流化床工艺的中试试验。在中试的基础上进行了茂金属加合物催化剂气相流化床聚乙烯工艺的工业应用试验, 探索了茂金属催化剂与 Ziegler 催化剂之间的切换技术, 开发了催化剂结构和配方以及聚合工艺参数对聚乙烯树脂牌号的调控技术, 得到百吨级薄膜牌号的茂金属聚乙烯树脂, 并对工业应用试验产品进行了加工研究。

关键词 茂金属加合物 工业应用试验 催化剂 聚乙烯

中图分类号 TQ 032

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2004) 07-1183-05

COMMERCIAL TRIAL ON METALLOCENE ADDUCT TECHNOLOGY

CHEN Wei, ZHENG Gang, WANG Ru'en, XU Xin and GUO Zifang

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

WANG Hongtao, YANG Baozhu, HAN Yanqing and JING Xianghua

(SINOPEC Qilu Petrochemical Co., Ltd., Zibo 255410, Shandong, China)

Abstract Metallocene catalyst was prepared based on the SINOPEC's "Metallocene Adduct Technology". Great effort was paid on the support procedure to obtain the supported catalysts. The supported catalysts were evaluated in slurry, loop slurry and gas phase fluidized bed pilot plant of polyethylene processes respectively. The metallocene adduct catalyst could catalyze the polymerization of ethylene as well as the co-polymerization of ethylene with α -olefin. Based on the pilot plant experiment results the commercial trial was carried out successfully in a 60000 t \cdot a⁻¹ plant of gas phase fluidized bed polyethylene process for the production of metallocene-based linear low density polyethylene. The resin-grade switching technology between metallocene adduct and Ziegler catalyst was investigated. The influence of the supported catalyst composition and the polymerization controlling parameters on the properties of the obtained polyethylene resin was also studied. The processability and performance of the film-grade resin seem to be acceptable as compared to the analogous materials in the commercial mLLDPE market.

Keywords metallocene adduct, commercial trial, catalyst, polyethylene

2004-03-19 收到初稿, 2004-04-16 收到修改稿。

联系人及第一作者: 陈伟, 男, 44 岁, 教授。现在中石化北京化工研究院工作。

基金项目: 国家重点基础研究专项经费项目 (No. G1999064801) 和国家高技术研究发展计划项目 (No. 2002AA333060) 共同资助。

Received date: 2004-03-19.

Corresponding author: Prof. CHEN Wei. **E-mail:** chenwei@brici.ac.cn

Foundation item: supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. G1999064801) and the National High Technology Development Program of China (No. 2002AA333060).

引 言

茂金属催化剂是继 Ziegler 催化体系后的一种新型催化体系^[1], 与传统的 Ziegler 催化剂的主要不同之处在于活性中心的分布. Ziegler 催化剂有多活性位 (active sites), 制得的聚合物中支链分布均匀性差且分子量呈较宽分布. 茂金属催化剂有相同的单一活性位 (single site), 可制得窄分子量分布的产品, 同时也能均匀控制共聚单体的分布. 茂金属催化剂在现有聚合工艺上的应用不同于 Ziegler 催化剂的改进, 需要对工艺参数进行较大的调控, 包括催化剂的切换、加氢系统和共聚单体系统的改造. 中石化开发的茂金属加合物专利技术, 实现了对现有乙烯聚合工艺的“drop-in”技术, 并相继开发出茂金属加合物负载化技术, 聚合过程中催化剂的切换技术, 茂金属线性低密度聚乙烯 (mLL-DPE) 树脂牌号的调控技术和膜加工应用技术等.

1 茂金属加合物技术

中石化的茂金属“加合物”技术独到之处在于: 具有新颖的结构和组成, 其制备条件较现有技术简便, 无需分离提纯, 催化剂产品收率达到 90% 以上. 已获多个国家授权^[2~4]. 其次, 用“加合物”技术制备的茂金属催化剂具有良好的稳定性, 这种稳定性给茂金属的合成、运输及储存带来了很大的方便. 而且, 通过负载化得到的负载型茂金属催化剂在催化烯烃聚合制备茂金属聚乙烯 (mPE) 等过程中表现出很高的催化效率.

在小试的基础上进行了千克级加合物制备, 生产出合格的 APE-1 茂金属加合物. 同时进行了加合物负载化研究和放大配制试验, 千克级中试制备的负载型茂金属催化剂直接用于聚乙烯淤浆工艺、环管淤浆工艺以及气相流化床工艺中试试验, 表现出了良好的催化性能, 可以得到密度为 0.917~0.950 g·(cm)⁻³ 的聚乙烯树脂, 并在齐鲁石化

60000 t·a⁻¹ 气相流化床工艺聚乙烯生产装置上成功进行了工业应用试验, 得到百吨级茂金属线性低密度聚乙烯树脂.

2 中试及工业应用试验

2.1 乙烯淤浆聚合中试试验

采用 Hoechst 工艺, 主要生产高密度聚乙烯产品, 装置生产能力 300 t·a⁻¹. 将负载型茂金属加合物催化剂 APE-1S 应用于淤浆聚乙烯工艺, 乙烯吸收平稳, 活性适中, 催化剂寿命长 (图 1), 聚合物粉末堆密度高, 无细粉, 淤浆母液中蜡含量极低 (图 2), 催化剂活性可达 3000 g PE·(g cat)⁻¹, 可以得到密度为 0.930 g·(cm)⁻³ 左右的中密度己烯共聚物聚乙烯树脂, 将该树脂增韧应用于汽车保险杠, 在保持改性聚丙烯刚韧平衡的基础上, 可以取代价格昂贵的乙丙橡胶 (EPDM) (表 1).

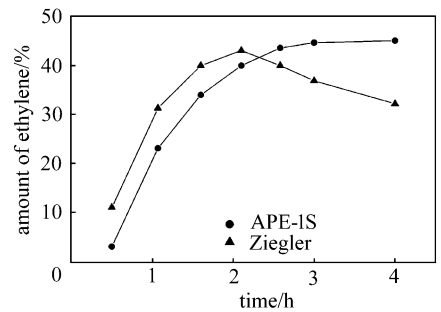


Fig. 1 Polymerization time vs ethylene absorption

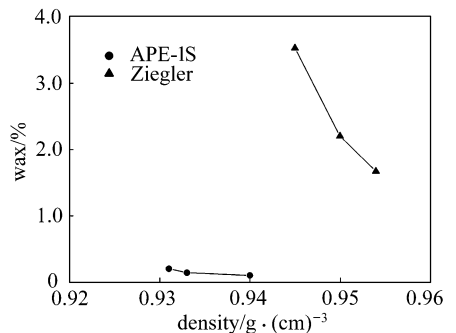


Fig. 2 Polyethylene density vs wax percentage in polymer

Table 1 Properties of mPE modified PP resin for automobile bumper

Property	MI _{2, 16kg} /g·(10 min) ⁻¹	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%	Izod impact (23°C)/J·m ⁻¹	Flexural strength/MPa	Flexural modulus (23°C)/MPa	Heat distortion temperature/°C
PP basic resin	0.60	17.4	348	542	11.1	486	—
mPE modified PP resin	—	21.6	294	554.4	21.6	1000	109.9
GB standard	—	≥15	≥300	≥300	≥15	≥800	≥85

Table 2 Properties of mPE blowing film

Resin description	Density /g · cm ⁻³	MI /g · (10 min) ⁻¹	Dart impact /g	MD tear /g	TD tear /g	Haze /%
SPmPE-62	0.9185	1.26	>1400	352	467	13.0
SPmPE-60	0.9190	1.29	>1400	363	461	11.9
reference sample	0.9180	1.00	>1400	240	427	3.0
SPmPE-58	0.9335	1.84	65	57	258	22.5
SPmPE-52	0.9365	1.48	59	53	170	17.0
SPmPE-50	0.9362	2.88	42	37	109	46.2

2.2 乙烯环管淤浆聚合中试试验

装置生产能力 100 t · a⁻¹, APE-1S 用于该聚合工艺时, 催化剂活性可达 4500 g PE · (g cat)⁻¹, 可以得到密度为 0.919 g · (cm)⁻³ 的线性低密度己烯共聚物聚乙烯树脂, 无明显细粉, 粉末堆密度高, 所得树脂在高剪切速率下容易造粒, 具有正常的可吹膜加工性, 且膜性能好, 膜透明性与大多数 mLLDPE 一样 (表 2)。

2.3 气相流化床聚乙烯工艺中试及工业应用试验

装置采用 Unipol 气相流化床聚合工艺, 中试装置生产能力 200 t · a⁻¹, 工业生产装置能力 60000 t · a⁻¹. 将负载型茂金属加合物催化剂 APE-1G 应用于该工艺, 活性适中、流动性好, 氢调敏感、可控. 能够在气相流化床聚乙烯中试装置

上稳定运行, 并且以较低的 Al/Zr 摩尔比, 表现出好的催化性能. 催化乙烯与 1-丁烯、1-己烯共聚性能良好 (生产 0.920 g · cm⁻³ 的聚乙烯时, 丁烯/乙烯 = 0.07 mol · mol⁻¹, 己烯/乙烯 = 0.019 mol · mol⁻¹), 可以生产密度在 0.917 ~ 0.949 g · cm⁻³ 的聚乙烯 (表 3 ~ 表 6, 图 3 ~ 图 5). 工业应用试验时, 成功进行了 Ziegler 催化剂与 APE-1G 间的催化剂切换, 工业试验与中试试验重现性好, 催化剂操作平稳, 得到 100 多吨一个薄膜牌号的茂金属己烯共聚线性低密度聚乙烯产品. 开发出茂金属催化剂与 Ziegler 催化剂间的切换技术、树脂牌号的调控技术 (图 6、图 7) 以及膜加工应用技术 (表 7、表 8)。

Table 3 Influence of homo-polymerization temperature on catalytic activity of APE-1G

Temperature /°C	Activity /g PE · (g cat) ⁻¹	MI _{21.6 kg} /g · (10 min) ⁻¹	Density /g · cm ⁻³	Bulk density /g · cm ⁻³
85	1887	2.24	0.9470	0.44
88	1980	2.30	0.9473	0.46
90	2080	2.37	0.9461	0.46
95	2381	3.53	0.9489	0.49

Table 4 Influence of 1-butene to ethylene ratio on polymer properties

C ₄ : C ₂ /mol · mol ⁻¹	Density /g · cm ⁻³	Activity /g PE · (g cat) ⁻¹	MI _{21.6 kg} /g · (10 min) ⁻¹	Bulk density /g · cm ⁻³
0.05	0.9302	2128	8.3	0.466
0.06	0.9230	3125	9.45	—
0.065	0.9215	3704	13.1	0.465
0.07	0.9202	5000	14.93	—
0.08	0.9172	6667	18.3	0.460

Table 5 Influence of 1-hexene to ethylene ratio on polymer properties

C ₆ : C ₂ /mol · mol ⁻¹	Density /g · cm ⁻³	Activity /g PE · (g cat) ⁻¹	MI _{21.6 kg} /g · (10 min) ⁻¹	MI _{2.16 kg} /g · (10 min) ⁻¹	Bulk density /g · cm ⁻³
0.014	0.9251	2000	10.1	—	—
0.019	0.920	2778	13.1	0.71	0.491
0.021	0.9184	3704	15.6	0.77	0.490
0.023	0.9172	5556	16.9	0.84	0.491

Table 6 Influence of hydrogen to ethylene ratio on polymer properties

$H_2 : C_2 = \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	$MI_{21.6\text{kg/g}} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	$MI_{2.16\text{kg/g}} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
2	17.1	0.88	0.9176
250	21.4	1.22	0.9182
1500	46.5	2.66	0.9170
2000	60.0	3.43	0.9179

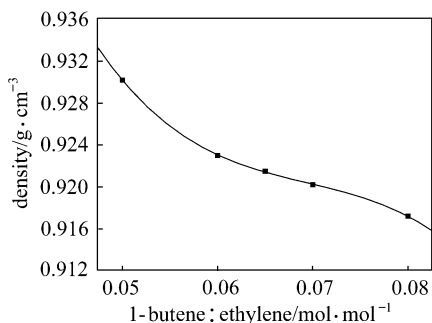


Fig. 3 Influence of 1-butene to ethylene ratio on polyethylene density

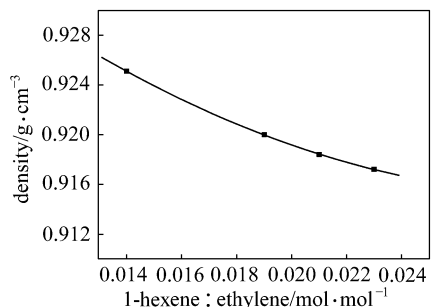


Fig. 4 Influence of 1-hexene to ethylene ratio on polyethylene density

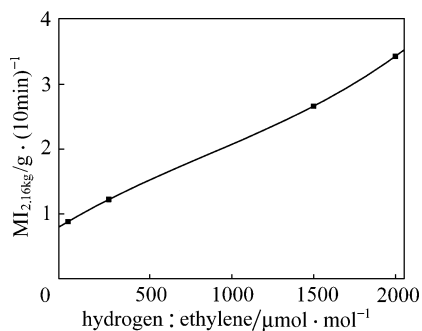


Fig. 5 Hydrogen responsibility of APE-1G

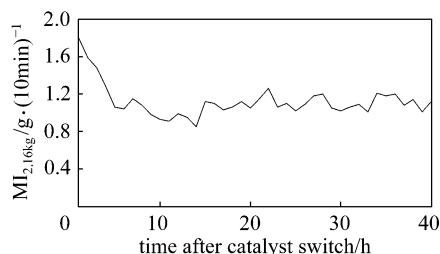


Fig. 6 Control of mPE's MI

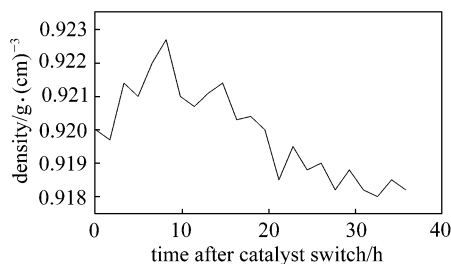


Fig. 7 Control of mPE's density

由表 7 可以看出, QL 和经过改性的配方 (MQL) 的雾度明显低于对比样品和 LL103AA, 这说明将 mPE 取代传统 LLDPE 加入到 LDPE 中可以提高薄膜的透明性, 这也是 mPE 的一大优点. 另外加入 mPE 可以在很大程度上提高薄膜的落镖冲击强度, 这一特性可以提高农膜的使用寿命. 与市售棚膜相比, MQL 可以在不损失机械性能的同时降低薄膜厚度, 提高每单位重量的覆盖面积, 因而不会提高用户的成本.

在流延机上制得的膜透明性较好, 表现出了优异的落镖冲击强度和撕裂强度, 体现了茂金属聚乙烯的特性 (表 8).

Table 7 Properties of blow film

Sample	Thickness/ μm	Tensile strength/ MPa		Elongation at break/ $\%$		Tear strength/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$		Haze/ $\%$	Dart impact/ g
		M	T	M	T	M	T		
QL	50	32.4	39.3	582	813	101	138	12.6	333
MQL	50	28.8	29.4	708	951	119	143	13.2	176
reference sample	50	24.7	23.6	557	894	114	149	20.5	103
LL103AA	50	41.6	25.5	812	900	119	137	25.3	120
film product in market	80	17.0	16.3	358	450	76.1	81.1	31.2	<97.9

QL: unmodified.

MQL: 50% Q281LDPE was added into QL.

Reference: the sample contains 50% marketing mLLDPE and 50%Q281LDPE.

Table 8 Properties of cast film

Sample	Thickness / μm	Dart impact /g	Tensile strength /MPa		Elongation /%		Tear strength / $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$		Haze/%
			M	T	M	T	M	T	
			QL/ QL	30	169	28.2	17.4	282	
103/103	20	26.3	22.2	16.6	443	789	75.8	108	15.2

QL/ QL: both layer are made with QL; 103/103: both layer are made with LL103AA.

在吹膜过程中, 薄膜晶点较多, 通过对晶点进行深入研究, 目前已找到晶点产生的原因^[5], 已有解决方案, 正通过中试试验进行验证.

3 茂金属双峰聚乙烯技术

由于茂金属催化剂的活性位分布较为单一, 其催化乙烯聚合所得的茂金属聚乙烯分子量分布窄, 给加工应用带来较大困难. 改善其加工性能对茂金属催化剂的工业化应用具有重要意义, 目前的方法是增加树脂的分子量分布, 即开发能够合成出具有双峰分布聚乙烯的茂金属催化体系, 尤其是高分子量部分高支化的双峰聚乙烯. 基于中石化的茂金属加合物技术和席夫碱技术^[6], 作者正致力于茂金属双峰聚乙烯技术的开发.

致谢 参加本项目的单位有中石化石油化工科学研究院、中石油辽阳石油化工分公司、中石化齐鲁分公司, 参加本项目人员在此不能一一列举, 特此感谢.

References

1 Huang Baotong (黄葆同), Chen Wei (陈伟). Metallocene

Catalyst and It's Polyolefine (茂金属催化剂及其烯烃聚合物). Beijing: Chemical Industry Press, 2000

- Chen Wei (陈伟), Wang Ru'en (王汝恩), Jing Zhenhua (景振华), Wu Weiming (吴为民), Shi Xiaolan (时晓岚), Guo Zifang (郭子方), Zhang Lixin (张立新). Metallocene Adduct, Its Preparation and Its Application in Olefin Polymerization. CN 98103034.3, 1998
- Chen Wei (陈伟), Sun Chunyan (孙春燕), Zheng Gang (郑刚), Jing Zhenhua (景振华), Yang Yongran (杨永然), Xu Xin (徐歆). Preparation of Supported Metallocene Catalyst. CN 98103033.5, 1998
- Chen Wei, Wang Ru'en, Jing Zhenhua, Wu Weimin, Shi Xiaolan, Guo Zifang, Zhang Lixin. Metallocene Adduct, Its Preparation and Its Application in Olefin Polymerization. US 6057467, 2000
- Xu Xin (徐歆), Chen Wei (陈伟), Wang Hongtao (王洪涛), Zheng Gang (郑刚). Study on Fisheyes in mLLDPE Film. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2003, **32** (11): 989—991
- Qian Yanlong, Chen Wei. Synthesis of Titanium (IV) Complexes with Mano-cyclopentadiene and Schiff Base Ligands and Their Catalytic Activities for Ethylene Polymerization and Ethylene/1-Hexene Copolymerization. *Macromolecules*, 2002, **35**: 4871