

研究简报

## 由烷氧基氯化钛制备的 Ziegler-Natta 催化剂的组份和晶型测定\*

胡友良 王惠方 周丽蓉 谢光华

(中国科学院化学研究所)

近年来,用烷氧基氯化钛制备的丙烯聚合用络合催化剂<sup>[1]</sup>,其催化活性和聚合物等规度都与四氯化钛制备的 Solvay 催化剂<sup>[2]</sup>十分相近。我们在研究 Solvay 催化剂的基础上<sup>[3]</sup>,合成了上述类型的催化剂,并作了丙烯聚合的研究。由于对这类催化剂还缺乏深入的研究,因此本文的目的是通过对催化剂的元素分析、气相色谱和 X 射线衍射等方法,测定其化学组成和物理形态,并由此来解释催化剂的某些特性。

本文所有实验在干燥氩气氛下进行,所用溶剂经分子筛干燥,含水量在 10ppm 以下。

### 1. 还原络合物 (I) 的合成

500ml 的五口玻璃反应器经数次抽空充氩,放入 70ml 正庚烷和 100mmol 的  $Ti(BuO)Cl_3$ ,在 30°C 加入 50mmol 正丁醚,搅拌 0.5 小时后得到透明溶液。在搅拌下,于 1 小时内逐滴加入 100mmol 的一氯二乙基铝甲苯溶液(2.5M/l),升温至 60°C,继续搅拌 1 小时。还原产物经过滤、己烷洗涤并抽空干燥,得到还原络合物(I),为棕色固体粉末。

### 2. 催化络合物 (II) 的合成

100mmol 的(I)、90ml 甲苯、150mmol 正丁醚和 150mmol 的  $TiCl_4$  放入反应器,在 60°C 搅拌 1 小时,使(I)溶解。溶液温度迅速升至 100°C,并在此温度下继续搅拌 2 小时。产物经过滤、己烷洗涤并抽空干燥,得到催化络合物(II)的红紫色固体粉末。

### 3. 丙烯聚合实验条件

实验条件为: 2 升高压釜、60°C、丙烯压力 8kg/cm<sup>2</sup>, 氢分压 0.15kg/cm<sup>2</sup>, 反应 2 小时, Al/Ti = 5, 聚合物等规度测定采用沸腾庚烷抽提法。

### 4. 元素分析测定 $Ti^{+3}$ 、 $Cl^-$ 和 $Al^{+3}$ 的含量

用氧化-还原滴定法测定  $Ti^{+3}$ ; 浊度滴定法测定  $Cl^-$ ; EDTA 络合滴定法测  $Al^{+3}$ 。

### 5. 气相色谱法测定丁氧基和醚的含量

正丁氧基的测定: 催化剂样品用稀酸溶解,用色谱法测定醇含量,推算出烷氧基的含量。用上海分析仪器厂的 103 型气相色谱仪,氢火焰离子化鉴定器。柱长 2 米,柱内径 2.6 毫米,401 有机担体(60—80 目),柱温 220°C,测定正丁氧基时,选用异丙醇为内标。

正丁醚的测定: 催化剂样品经稀酸溶解后,用正庚烷萃取其中的醚,进行色谱分析。采用上海分析仪器厂 100 型气相色谱仪,氢火焰离子化鉴定器。柱长 3 米,  $\beta$ ,  $\beta'$ -氧二丙

\* 1983 年 10 月 28 日收到。

睛/6201担体(60—80目) = 30:100, 柱温 70°C, 以异戊醚为内标物。

### 6. X 射线衍射法测定晶型和微晶粒大小

在干燥氩气的手套箱中装样并用聚酯薄膜保护样品(样品置于特殊设计的样品架上, 以保护样品, 避免聚酯膜衍射峰的干扰)。用理学电机 3013 型衍射仪进行测定。以  $\text{CuK}\alpha$  X 射线为激发源, 40kV, 25mA。仪器纸速为 20mm/min, 扫描速度为  $2^\circ/\text{min}$ 。

### 7. 催化剂的化学组成

元素分析数据及气相色谱的结果见表 1。可以推算出 (I) 的经验式为  $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_2 \cdot 0.06\text{AlCl}_3$ , 即在烷基铝还原过程中丁氧基基本上保留在还原产物 (I) 中。但是 (I) 经过四氯化钛加热处理后, 所得催化剂 (II) 中丁氧基仅保留 1% 左右。即催化剂 (II) 组分基本上是  $\text{TiCl}_3$ 。由表 1 的分析结果, (II) 有以下经验式:  $\text{TiCl}_3 \cdot 0.04\text{AlCl}_3 \cdot 0.05(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O} \cdot 0.02\text{BuO}$ , 这与 Solvay 催化剂的组分 ( $\text{TiCl}_3 \cdot 0.04\text{AlCl}_3 \cdot 0.06(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ ) 十分类似。

表 1 催化剂的化学组成

样 品	I (wt %) (mmol · g <sup>-1</sup> )		II (wt %) (mmol · g <sup>-1</sup> )		III (wt %) (mmol · g <sup>-1</sup> )	
	Ti <sup>4+</sup>	22.8	4.75	24.0	5.01	24.0
Al <sup>3+</sup>	0.97	0.36	0.61	0.23	0.64	0.24
Cl <sup>-</sup>	42.0	11.8	63.9	18.0	64.0	18.0
BuO	34.4	4.71	1.0	0.13		
*R <sub>2</sub> O	0	0	3.0	0.25	4.1	0.30

\* (II) 的 R<sub>2</sub>O 为  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ , III 的 R<sub>2</sub>O 为  $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ 。

### 8. 催化剂的结构

为了进一步比较 (II) 和 (III) 的结构, 用 X 射线衍射法对 (II) 的晶型和晶粒大小进行了测定, 其衍射图见图 1。其显示的结果列于表 2。为了便于比较, 同时给出文献 [2] 所载 (III) 的结果。

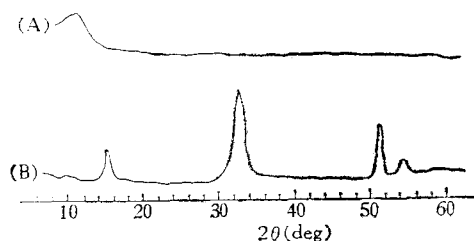


图 1 催化剂 (I) 和 (II) 的 X 射线衍射图

A. 为样品 I; B. 为样品 II。

图 1 中 (I) 的衍射图基本上是一条漫散射曲线, 表明 (I) 是无定形态, 与 (I) 的毫无催化活性的实验结果是一致的。

表 2 的数据表明, (II) 与 (III) 的 X 射线衍射特征峰几乎是相同的。峰的相对强度也很一致, 证明 (II) 和 (III) 的晶型是一样的, 都是  $\delta\text{-TiCl}_3$ 。从峰半高宽度  $b$  可以看出, 这两种催化剂的微晶粒大小也是相同的。因为由谢乐公式<sup>[4]</sup>

$$D_{hK1} = 0.98\lambda / \beta \cos \theta_{hK1} = 78.5 / \beta^0 \cos \theta_{hK1} = 78.5 / (b - b^0) \cos \theta_{hK1}$$

可知,微晶粒的大小唯一由峰半高宽度  $b$  决定,利用表 2 的数据通过公式<sup>[5]</sup>定量地估计出(II)和(III)的比表面为  $195\text{M}^2/\text{g}$ ,与 BET 实测值  $180\text{M}^2/\text{g}$  左右的结果是相当的。

表 2 催化剂(II)与(III)的 X 射线衍射结果比较

样 品	(II)				(III) <sup>[2]</sup>			
2 $\theta$ (deg)	15.15	33.03	51.53	54.01	15.12	33.02	51.52	54.00
相对强度 $H/H_0$	83	133	100	33	93	133	100	27
峰半高宽度 $b$ (2 $\theta$ 角度)	1.70	2.10	0.91	1.35	1.69	2.09	0.90	1.31

表 3 催化剂(II)和(III)的催化特性比较\*

催化剂编号	催化效率 (g pp/g cat)	聚丙烯等规度 (%)
(II) R-18	1600	97.5
(II) R-32	1650	97.0
(III) C-91	1520	96.5
(III) C-103	1630	98.0

\* 聚合条件:  $60^\circ\text{C}$ ,  $8\text{kg}/\text{cm}^2$ , 2hr, Al/Ti = 5.

由上述化学组成、晶型和微晶粒大小的测定结果,可以看到由烷氧基氯化钛制备的络合催化剂(II)与四氯化钛制备的 Solvay 催化剂(III)比较,具有几乎相同的结构特征.因此在相同的条件下,显示了十分相近的催化特性(表 3).

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Sakurai, H., Miya, M., Takaya, K., Yoneda, H., GB 2,055, 112A, 1981.
- [ 2 ] Hermans J. P., Henriquille, P., Fr 2, 130, 231, 1971.
- [ 3 ] 谢光华,贺大为,蒋 曼,胡友良,沈慧苗,高分子通讯, 1980, (2), 89.
- [ 4 ] Anderson, R. B., Experimental Method in Catalytic Research, Academic Press, N. Y., 1968, 83.
- [ 5 ] 谢有畅,桂琳琳,卜乃瑜,刘万祺,唐有祺,中国科学, 1979, (7), 665.

## DETERMINATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION AND THE CRYSTAL MODIFICATION OF THE ZIEGLER-NATTA CATALYST PREPARED FROM THE ALKOXY TITANIUM CHLORIDE

Hu Youliang, Wang Huifang, Zhou Lirong and Xie Guanghua  
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The elemental analysis data and their gas chromatography indicated that the empirical compositions of the intermediate compounds obtained by reducing  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$  with  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  are  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$  (I), and the catalysts obtained through the heat treatment of  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$  by means of  $\text{TiCl}_4$  have the formula of  $\text{TiCl}_3 \cdot 0.02 \text{ AlCl}_3 \cdot 0.05 (n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O} \cdot 0.02 \text{ C}_4\text{H}_9\text{O}$  (II). X-ray diffraction pattern showed that (I) is an amorphous material, and (II) is  $\delta\text{-TiCl}_3$ . (II) has almost the same crystal modification ( $2\theta$  (deg) = 15.13, 33.03 and 51.52) and average size of crystallites ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) as the Solvay catalyst (III) prepared from  $\text{TiCl}_4$ .