

·研究简报·

原位反应法制备 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2/\text{MgCl}_2$ 载体型催化剂 及其催化乙烯聚合的研究*

孙 敏 许学翔** 赵 伟 纪洪波 景振华

(石油化工科学研究院 北京 100083)

关键词 非茂催化剂, 负载, 格氏试剂, 原位反应, 烷基铝, 乙烯聚合

非茂催化剂对烯烃聚合显示出优异的催化特性, 是继 Ziegler-Natta 催化剂及茂金属催化剂之后的新一代烯烃聚合催化剂^[1], 其中非环戊二烯基配体有含氮化合物^[2-8]和含氧化合物^[9-15]等, 这些非茂配合物可催化乙烯或丙烯聚合. 将金属中心与一个环戊二烯基和一个非环戊二烯基配体而形成的桥联或非桥联型的配合物, 其结构依然保持二茂金属的结构, 是一类新型烯烃聚合催化剂. 我们曾报道了芳二酚-茂型钛 $[\text{O}, \text{O}]\text{CpTiCl}_2^{[16]}$, 8-羟基喹啉-茂型钛 $[\text{O}, \text{N}]\text{CpTiCl}_2^{[17]}$, 氮杂茂-茂型钛 $\text{NpCpTiCl}_2^{[18]}$, β -二酮-茂型钛 $[\text{O}, \text{O}]\text{CpTiCl}_2^{[19]}$ 等一系列半茂配合物, 这类配合物不仅稳定性好, 而且消耗的助催化剂量较少, 活性高, 对所得聚合物的结构有一定的控制作用.

β -二酮-茂型钛的半茂配合物在均相条件下催化乙烯聚合的催化活性较低, 但用 MgCl_2 和 $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ 复合双载体对 β -二酮-茂型钛配合物——(二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)二氯化钛($\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$)进行负载后, 具有非常好的催化活性^[20]. 但用该负载催化剂进行乙烯聚合时, 仍需使用昂贵的 MAO. 本文报道原位反应法制备 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2/\text{MgCl}_2$ 载体型催化剂及其在烷基铝为助催化剂的情况下催化乙烯聚合的研究.

1 试剂及测试

以下操作均使用 Schlenk 仪器在高纯氮气保护下进行, 环戊二烯三氯化钛(CpTiCl_3)、二苯甲酰甲烷基(dbm)均为试剂级、正丁基锂($n\text{-LiBu}$, 浓度为 2.5 mol/L)由瑞典 ACROS 公司生产, 实验时直接使用. 甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液(含 MAO 7.5

$\times 10^{-3} \text{ mol}$)由美国 Albemarle 公司生产, 浓度为 10 wt%. 三异丁基铝(Ti-BA), 20 wt% 的己烷溶液, 燕山石化股份公司提供. 镁粉, 98.5%, 北京化学试剂公司. 氯代正丁烷, 分析纯, 北京化学试剂公司. 碘, 北京化学试剂公司. 庚烷, 分析纯, 北京化工厂产品, 使用前经 0.5 nm 分子筛干燥.

配合物的 C、H 含量用 EA-1108 型元素分析仪测定, 催化剂中 Ti 含量用等离子发射光谱(ICP)测定. 载体及载体化催化剂比表面积和孔结构的测定, 采用静态氮吸附容量法, 在美国 Micromeritics ASAP 2405 型物理吸附仪测定. 载体及催化剂的 XRD 谱图, 在德国 Siemens D5005D 型仪器上测定.

$\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$ 的制备按文献^[19,21]方法进行.

2 原位反应法制备 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2/\text{MgCl}_2$ 载体型催化剂^[22]

0.48 g 镁粉中加入 50 mL 庚烷, 升温至 65°C 加入 2.1 mL 氯代正丁烷及少量的碘. 反应 2 h 后有细白悬浮物产生. 这时再加入 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$, 该混合物继续加热反应 2 h, 过滤, 用己烷洗涤滤饼至无游离态的钛检出.

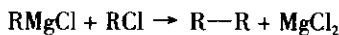
3 乙烯聚合反应

将 1 L 高压釜用氮气置换 3 次、纯化过的乙烯置换两次后, 通入乙烯气体, 保持乙烯压力为 0.7 MPa, 依次加入 250 mL 经脱水处理的己烷、一定量的 MAO 甲苯溶液、催化剂, 催化剂用量为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 左右, 恒温反应 1 h 后, 停止反应. 60°C 下真空干燥 4 h, 称量所得聚合物.

* 2003-05-26 收稿, 2003-06-30 修稿; ** 通讯联系人

4 催化剂的烷基化和负载

采用无醚格氏试剂与 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$ 反应的方法制备 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2/\text{MgCl}_2$ 载体型催化剂. 首先由镁与氯丁烷在庚烷中反应合成无醚格氏试剂 BuMgCl , 其副反应主要是武慈反应, 生成 MgCl_2 .



MgCl_2 不溶于庚烷, 格氏试剂在庚烷中的溶解度也很小. 这样在催化剂制备的第一步得到了 RMgCl 和 MgCl_2 微晶体的混合物浆液. 以此浆液和催化剂 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$ 反应, 其中 RMgCl 会和 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$ 反应, 从而使催化剂烷基化, 并原位又产生新生态的 MgCl_2 , 得到 MgCl_2 负载的烷基化催化剂 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2/\text{MgCl}_2$ (催化剂 A). 这样使催化剂的烷基化和负载化一步完成, 大大减少了催化剂的制备工序.

5 催化剂 A 乙烯聚合

表 1 为催化剂 A 在聚合压力为 0.7 MPa 下反应 1 h 的乙烯聚合结果. 由表 1 试验 No. 1~3 看出, 随着助催化剂 MAO 与主催化剂的摩尔比 (Al/Ti) 的增加, 聚合活性在 $\text{Al}/\text{Ti} = 200$ 时达到最大值, 再增加 Al/Ti 比, 聚合活性稍有下降, 由此可见, 催化剂 A 聚合时不需要太高的 Al/Ti 比. 对比试验 No. 2 和试验 No. 4, 在相同的 Al/Ti 比的情况下, 聚合温度由 70℃ 升至 80℃, 活性仍继续增加, 由 70℃ 时的 $2.85 \times 10^6 \text{ gPE/molTi} \cdot \text{h}$ 升至 80℃ 时的 $3.16 \times 10^6 \text{ gPE/molTi} \cdot \text{h}$, 说明催化剂 A 具有良好的热稳定性. 同样地, 在用 TiBA 为助催化剂时 (表 1 试验 No. 5~7), 而 Al/Ti 比的变化则与 MAO 为助催化剂时不相同, 催化活性随着 Al/Ti 比的增加而增加. 而在用 Ti-BA 为助催化剂时, 温度对催化活性的影响则与 MAO 为助催化剂时有相似的规律, 即温度上升催化活性增加.

Table 1 Ethylene polymerization data with catalyst A

Run no	Co-catalyst	T (°C)	Al/Ti (mol/mol)	Activity ($10^6 \text{ gPE/molTi} \cdot \text{h}$)
1	MAO	70	100	2.09
2		70	200	2.85
3		70	400	2.77
4	Ti-BA	80	200	3.16
5		70	100	1.86
6		70	200	2.88
7		70	400	2.91
8		80	200	3.06

* Catalyst A, Ti% = 1.46 wt%, P = 0.7 MPa

对比试验 No. 2 和 6, 以及对比试验 No. 4 和 8, 可以看出在助催化剂不同, 而其他聚合条件相同的情况下, 采用 Ti-BA 为助催化剂时与采用 MAO 为助催化剂时的乙烯聚合活性相近或更大, 这说明催化剂 A 催化乙烯聚合完全可以采用 Ti-BA 替代 MAO, 这样用原位反应法制备的催化剂 A 无论在催化剂的制备阶段, 还是在乙烯聚合反应时均不需 MAO.

6 催化剂 A 的微观形态表征

表 2 为普通 MgCl_2 , 原位产生的 MgCl_2 [MgCl_2 (*in situ*)] 和催化剂 A 的 BET 法孔结构分析结果. 用原位方法制得的 MgCl_2 与普通 MgCl_2 相比具有更大的比表面积和孔体积. 用 RMgCl 和 MgCl_2 的混合物浆液与 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$ 反应后, 催化剂 A 的比表面积则由原位 MgCl_2 的 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降为 $57 \text{ m}^2/\text{g}$, 而孔体积也由 0.31 mL/g 下降为 0.20 mL/g , 这可能是由于催化剂部分进入了载体的孔道以及覆盖在载体的表面而致.

Table 2 Surface area and pore volume of MgCl_2 and catalyst A

Sample	Surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
MgCl_2	11	0.04
MgCl_2 (<i>in situ</i>)	100	0.31
Catalyst A	57	0.20

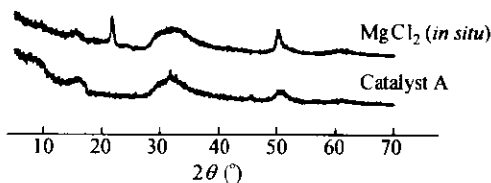


Fig. 1 X-ray diffractions of MgCl_2 (*in situ*) and catalyst A

图 1 为 MgCl_2 (*in-situ*) 和催化剂 A 的 XRD 谱图. 普通 MgCl_2 是结晶体^[23], 但原位产生的 MgCl_2 是无定型的无序晶体结构, 正是这种无定型的无序晶体结构才具有较大的比表面积. 对照催化剂 A 与 MgCl_2 (*in-situ*) 的 XRD 谱图, 可以发现两者 XRD 谱图是基本上相象, 无较尖锐的衍射峰, 晶体粒子较小, 呈现出无定型的无序晶体结构, 只是 MgCl_2 (*in-situ*) 中 2θ 为 22° 的衍射峰, 在催化剂 A 没有发现, 这表明 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$ 与 MgCl_2 有一定作用, 这使得催化剂的晶体结构表现出更加的无序, 正是这种无序结构导致催化剂在载体上得到了充分的分散, 因此负载催化剂表现出高的催化活性.

REFERENCES

- 1 Yi Jianjun(义建军), Zhao Wei(赵伟), Xu Xuexiang(许学翔), Jing Zhenhua(景振华). Petrochem Tech(石油化工), 2000, (6): 455 ~ 460
- 2 Zhang Dongping(张东平), Zhao Wei(赵伟), Xu Xuexiang(许学翔), Jing Zhenhua(景振华). Petrochem Tech(石油化工), 2003, 32(6): 491 ~ 494
- 3 Korine D H, Eisen M S. J Organomet Chem, 1995, 503: 307 ~ 314
- 4 Flores J C, Chien J C W, Rausch M D. Organometallics, 1995, 14: 2106 ~ 2108
- 5 Horton A D, de With J, van der Linden A J, van de Weg H. Organometallics, 1995, 15: 2672 ~ 2674
- 6 Scollard J D, McConville D H, Payne N C, Vittal J J. Macromolecules, 1996, 29: 5241 ~ 5243
- 7 Cozzi P G, Gallo E, Floriani C, Chiesi-Villa A, Rizzole C. Organometallics, 1995, 14: 4994 ~ 4996
- 8 Brand H, Capriotti J A, Arnold J. Organometallics, 1994, 13: 4469 ~ 4475
- 9 Xu Xuexiang(许学翔), Zhao Wei(赵伟), Zhang Dongping(张东平), Jing Zhenhua(景振华). Acta Polym Sin(高分子学报), 2003, (3): 330 ~ 333
- 10 Mitani M, Oouchi K, Hayakawa M, Yamada T, Mukaiyama T. Polymer Bull, 1995, 34: 199 ~ 203
- 11 Conti G, Arribas G, Altomare A, Ciardelli F. J Mol Catal, 1994, 89: 41 ~ 50
- 12 van der Linden A, Schaverien C J, Meijboom N, Ganter C, Orpen A G. J Am Chem Soc, 1995, 117: 3008 ~ 3012
- 13 Miyatake T, Mizunuma K, Seki Y, Kakugo M. Makromol Chem Rapid Commun, 1989, 10: 349 ~ 352
- 14 Oouchi K, Mitani M, Hayakawa M, Yamada T, Mukaiyama T. Makromol Chem Phys, 1996, 197: 1545 ~ 1551
- 15 Janiak C, Scharmann T G, Lange K C H. Makromol Rapid Commun, 1994, 15: 655 ~ 667
- 16 Yi Jianjun(义建军), Yu Peng(于鹏), Xu Xuexiang(许学翔), Zhao Wei(赵伟), Jing Zhenhua(景振华). Acta Polym Sin(高分子学报), 2001, (3): 342 ~ 346
- 17 Yi Jianjun(义建军), Xu Xuexiang(许学翔), Jing Zhenhua(景振华). Acta Polym Sin(高分子学报), 2001, (5): 678 ~ 682
- 18 Xu Xuexiang(许学翔), Yi Jianjun(义建军), Jing Zhenhua(景振华). Acta Polym Sin(高分子学报), 2001, (5): 683 ~ 686
- 19 Xu Xuexiang(许学翔), SunMin(孙敏), Yu Peng(于鹏), Jing Zhenhua(景振华). Acta Polym Sin(高分子学报), 2002, (5): 667 ~ 671
- 20 Xu Xuexiang(许学翔), Zhang Dongping(张东平), SunMin(孙敏), Cheng Wei(程薇), Yu Peng(于鹏), Jing Zhenhua(景振华). Petrochem Tech(石油化工), 2003, (2): 112 ~ 115
- 21 Xu Xuexiang(许学翔), Duan Xia(段霞), Jing Zhenhua(景振华). CN patent, c08F112/08, 99122228.8. 1999-11-04
- 22 Sun Min(孙敏), Xu Xuexiang(许学翔), Jing Zhenhua(景振华). CN patent, c08F10/02, 01123759.7. 2001-07-31
- 23 Galli P. Eur Polym J, 1983, 19: 19 ~ 25

In situ SYNTHESIS OF $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2/\text{MgCl}_2$ CATALYST AND ITS CATALYSIS FOR ETHYLENE POLYMERIZATION

SUN Min, XU Xuexiang, ZHAO Wei, JI Hongbo, JING Zhenhua

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract A novel non-metallocene supported catalyst, $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2/\text{MgCl}_2$ was synthesized *in situ* via reaction between $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$ and BuMgCl in heptane. The surface area, pore volume and crystal structure of the supported catalyst and MgCl_2 (*in situ*) which was obtained by reaction of Mg and BuCl were characterized by BET and XRD methods, respectively. The surface area and pore volume of MgCl_2 (*in situ*) are higher than those of normal MgCl_2 , and the surface area and pore volume of the supported catalyst are also high. The crystal structure of the supported catalyst is amorphous, which is similar to that of MgCl_2 (*in situ*). Ethylene polymerization with MAO or AlR_3 was investigated, which indicates that the activity does not decrease while AlR_3 was used as co-catalyst instead of MAO, so MAO can be absent in both the catalyst preparation and ethylene polymerization processes. The catalytic activity can be as high as $3.06 \times 10^6 \text{ gPE/molTi} \cdot \text{h}$ with triisobutyl aluminium (Ti-BA) as co-catalyst when polymerization temperature is 80°C , and Al/Ti molar ratio is 200.

Key words Non-metallocene, Supported, Grignard reagent, AlR_3 , *In situ*, Ethylene polymerization