

丙烯聚合新催化剂的结构特征*

谢光华 贺大为 蒋 曼 胡友良 沈慧苗

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用X射线衍射法测定了索尔维型丙烯聚合新催化剂的微晶粒大小为100 Å左右,比其它方法所制得的同类型催化剂微晶粒要小;并发现催化剂活性与微晶粒大小几乎成线性关系,微晶粒越小催化活性越高。

用ST-03型比表面、孔径分布测定仪研究了催化剂的孔结构。结果表明本催化剂具有较大的比表面和孔体积及粗细孔均备的优良孔结构,保证钛活性中心的充分利用,因而催化剂表现出较高的催化活性。

我们研制的索尔维型丙烯聚合新催化剂,是一种以 $\delta\text{-TiCl}_3$ 为主要成分的络合催化剂。它与同类型的催化剂比较,具有较高的聚合活性和产品等向度,以及树脂性能优良等特点^[1]。

络合催化剂的制备主要包括下列三个步骤:(1)还原: TiCl_4 在0°C用一氯二乙基铝还原制得 $\beta\text{-TiCl}_3$;(2)异戊醚处理: $\beta\text{-TiCl}_3$ 在35°C下用异戊醚处理;(3)晶型转化:异戊醚处理过的 $\beta\text{-TiCl}_3$,在 TiCl_4 介质中65°C热处理一定时间,使晶型转化为 $\delta\text{-TiCl}_3$ 。

关于这类型催化剂的结构特征,尚未见详细报导。最近有人报导了用电子显微镜研究本催化剂的结果^[2]。本文报告了用X光衍射法及比表面、孔径测定法对催化剂微晶粒大小及比表面、孔径分布、孔结构与催化剂活性的关系的研究结果。

实 验 部 分

丙烯常压聚合条件

聚合温度:60°C;聚合时间:2小时;助催化剂为一氯二乙基铝; $\text{Al/Ti} = 5$ 。

X射线衍射实验

所用仪器为日本理学RU-1000X射线衍射仪。采用Cu靶,Ni滤光片,管流400毫安,管压50千伏,时间常数2秒。接收狭缝0.6毫米。

用X射线衍射法测微晶粒大小的基本原理是:当微晶变小时,X射线衍射峰随之变宽,经适当校准,通过Sherrer方程便可计算得平均的微晶大小 $D_{hkl}(\text{Å})$ ^[4]。

比表面和孔结构的测定

比表面和孔结构的测定是用 N_2 吸附,热解吸流动色谱法在北京分析仪器厂生产的ST-

* 曾在1978年中国化学会年会上宣读,本刊于1979年2月2日收到。

03 型比表面、孔径测定仪上进行^[5,9]。所测样品均预先在约 10 毫米汞柱真空度下, 60℃处理 2—3 小时, 以除去样品表面可能吸附的溶剂; 用异戊醚处理过的样品, 则是在 10 毫米汞柱真空度下室温处理 2—3 小时。

测定固体粉末比表面、孔体积和孔径分布率等参数的最普通方法是吸附法^[7]。在一定温度下, 求得气体 (或蒸汽) 在被测固体上的吸附量与该气体相对压力关系即等温吸附线。按 BET 多层吸附理论和公式便可推算出固体的比表面积。由相对压力为 1 或某一特定值时的吸附量, 可算出多孔固体的孔体积。基于毛细管凝聚和多层吸附理论可计算出多孔固体的孔径分布率^[5]。

用 N₂ 吸附热解吸流动色谱法测吸附量, 以一定流速的 N₂ 气 (吸附质) 和 He 气 (载气) 连续地通过待测催化剂样品, 改变 He, N₂ 流速比就可得到相应的 N₂ 相对压力。在液氮温度下, 不同 N₂ 相对压力时, 当样品吸附平衡后, 将液氮冷阱取走, 样品吸附的 N₂ 又全部释放出来, 便可得到脱附色谱峰, 通过色谱峰面积可计算出不同 N₂ 相对压力下的吸附量。文献[5]提出的这种不用平衡气作载气而改用氦气作载气的双气路热解吸色谱法, 能在常压下测等温吸附线的全过程, 并可计算孔分布。

结 果 与 讨 论

X 射线衍射法测定微晶粒大小

文献报导^[3], 聚丙烯催化剂微晶粒大小与它的活性有密切的关系, 并在一定程度上决定了催化剂的活性。

我们用 X 射线衍射法测定了索尔维型络合催化剂的晶粒大小, 为了对比还测定了高温转化和铝还原研磨的 TiCl₃ 催化剂的晶粒大小。实验结果列于表 1, 从表 1 可见, 凡是在 TiCl₄ 介质中, 在较低温度 (65℃) 下转化晶型所得 δ -TiCl₃ 的微晶粒大小, 均比在 250℃ 高温下及球磨法转化晶型所得的 TiCl₃ 微晶粒要小得多, 它们相应的聚合活性也较高。另一方面, 同样在 TiCl₄ 介质中 65℃ 热处理转化晶型时, 处理时间过长, 则微晶粒长大, 对活性不利。

表 1 不同催化剂的晶粒大小与丙烯常压聚合活性的关系*

催化剂编号	制备催化剂的晶型转化条件	晶粒大小 ($\text{\AA}$)		丙烯常压聚合活性 (克·聚丙烯/克· 催化剂·小时)
		D ₃₀₀	D ₀₀₁	
C-78-4-1	65℃, 2.5 小时, TiCl ₄ 介质	105	75	60.0
C-78-7-6	65℃, 8 小时, TiCl ₄ 介质	161	89	56.1
C-78-7-1	第二步为正丁醚处理 65℃, 0.5 小时, TiCl ₄ 介质转化晶型。	98	—	66.4
C-78-7-3	第一步快速滴加还原剂, 0.5 小时加完, 65℃, 2.5 小时, TiCl ₄ 介质转化晶型	136	—	40.6
C-78-7-4 兰化	250℃, 8 小时, Ar 气氛下铝还原, 球磨	758	642	4.7
		223	215	15.3

* 所有催化剂聚合所得聚丙烯等规度均在 90% 以上。

以上说明, 当 β -TiCl₃ 接受外来能量转化为 δ -TiCl₃ 时, 转化条件越缓和, 所得微晶粒越小, 活性愈高。能在较低温度下实现晶型转化, 得到较小的微晶粒, 这是本催化剂的重要

特征之一。

试以 $1/D_{300}$ 或 $1/D_{003}$ 对相应的催化剂活性作图 1。微晶粒越小聚合活性越高。在表 1 中催化剂制备方法各异,组成也不同,但它们的微晶粒大小与活性的关系几乎落在同一直线上,说明微晶粒大小确是决定这类催化剂活性的重要因素之一。

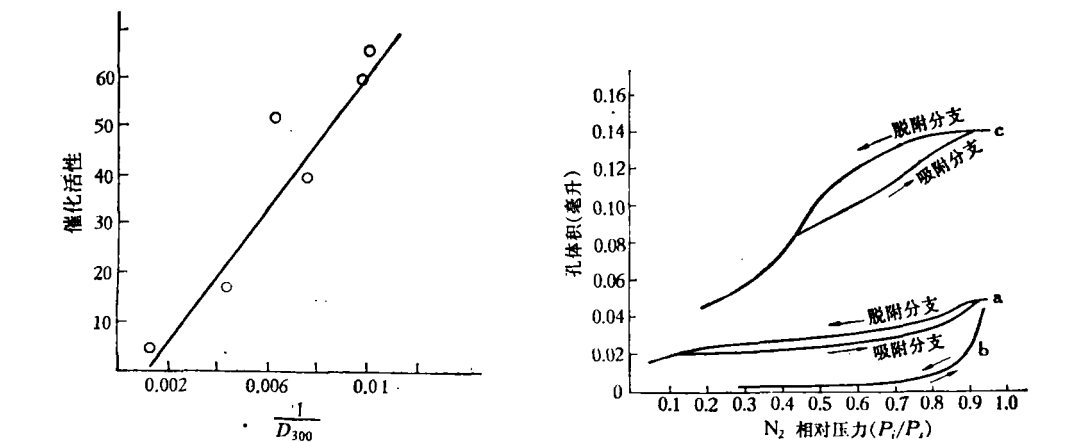


图1 微晶粒大小与常压活性的关系

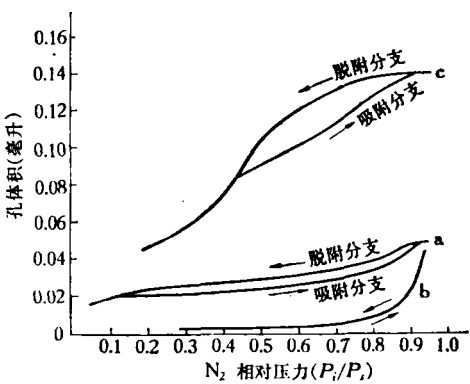


图2 络合催化剂各步产物吸附等温线和脱附曲线
a, b, c 分别为第一、二、三步产物的吸
附等温线和脱附曲线

表 2 络合催化剂各步产物的比表面及孔径分布数据

催化剂各步产物编号	BET 比表面(米 ² /克)	孔体积 V (厘米 ³ /克)	最可几孔半径 r (Å)	平均孔半径 $\bar{r}$ (Å)
第一步产物 (C-78-4-A)	33.7	0.048	18	28.6
第二步产物 (C-78-4-B)	4.6	0.027	—	115.7
第三步产物 (C-78-4-I)	147.4	0.14	18	19.3

络合催化剂孔结构特征

我们测定了络合催化剂制备各步所得产物的 BET 比表面,吸附等温线和脱附曲线以及孔径分布见图 2、3 及表 2。

由图 2、3 及表 2 可见,第一步还原产物 $\beta\text{-TiCl}_3$ 的吸附等温线,不如第三步最终产物典型,孔分布也不如第三步产物集中,比表面、孔体积都不大,说明这时微晶的聚集状态并不好。从总的孔径分布来看,此时已具备有比较丰富的细孔,最终催化剂孔分布的雏形在此已可见到。

第二步产物的吸附等温线,其吸附分支与脱附分支重合,即其只建立了吸附平衡,没有毛细管凝聚,谈不上有什么孔洞。第二步产物是经异戊醚处理后的 $\beta\text{-TiCl}_3$, 有约 7% 的异戊醚络合在 TiCl_3 微晶表面,由孔分布曲线看来,这些异戊醚分子几乎把所有细孔全部覆盖或堵塞,留下的仅是些大小不同的坑洼而已。

第三步是把醚处理过的 $\beta\text{-TiCl}_3$ 在 TiCl_4 介质中转化成 $\delta\text{-TiCl}_3$ 的步骤,所得的最终产物是 $\delta\text{-TiCl}_3$ 为主要成分的络合催化剂。从它的吸附等温线看来,吸附分支变化缓慢,而脱

附分支在中等大小 N_2 相对压力处有一陡的变化, 根据 de Boor^[6] 对吸附迴线和 Brunauer 等^[8]对吸附等温线的分类可知, 它是由 IV 型吸附线及 E 型迴线组成。在 IV 型吸附等温线的吸附剂中, 其大的孔径范围有一尽头, 即没有某一孔径以上的孔, 因此在高 N_2 相对压力时出现吸附饱和现象, 它所反映的典型孔结构为具有细颈和大肚的管子、或烧瓶形状的孔。在脱附分支上, 由于细颈中的凝聚液体将孔体中的液体封住了, 一直到 N_2 相对压力降至某一相应值时, 便发生骤然脱附到空, 因此发生了脱附分支与吸附分支的分离。根据这种模型解释, 可以认为络合催化剂在微晶聚集时, 构成了许多纵横交错、忽粗忽细的孔道。络合催化剂的比表面和孔体积比前两步产物大大增加了, 它包含有大量孔半径约 $18 \text{ \AA}$ 的细孔。已知络合催化剂的微晶粒很小, 它具有很高的表面能, 倾向于聚集成小微粒。化学分析表明络合催化剂中含有约 5% 的异戊醚, 醚含量比第二步产物减少约 2%, 这可能是在第三步用 $TiCl_4$ 热处理时, $\beta-TiCl_3$ 表面上的异戊醚有部分与 $TiCl_4$ 络合而除去, 同时可能有些 $TiCl_4$ 分子渗入至 $\beta-TiCl_3$ 纤维链之间, 促进其晶型转化为 $\delta-TiCl_3$; 而尚留在 $\beta-TiCl_3$ 表面上的结合得较牢的异戊醚, 在晶型转化过程中, 分散地络合在 $\delta-TiCl_3$ 微晶粒的表面, 使

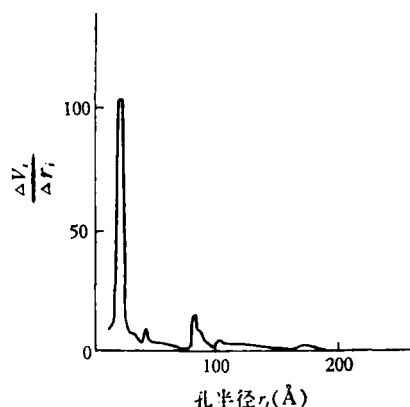


图 3(a) 第一步产物孔径分布

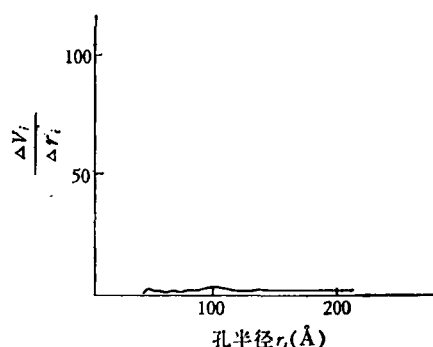


图 3(b) 第二步产物孔径分布

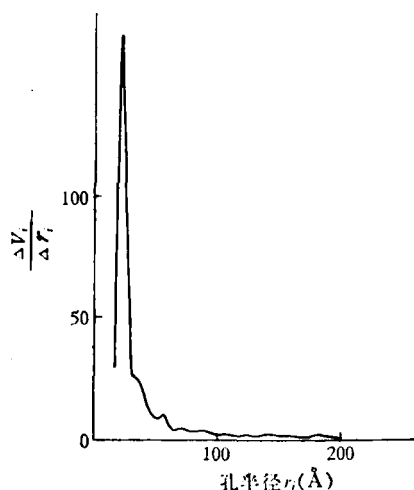


图 3(c) 第三步产物孔径分布

晶粒长不大, 并使它们在聚集成小微粒时在微晶粒之间呈现大量孔隙。光学显微镜及电子显微镜观察发现^[1], 络合催化剂的小微粒, 还进一步最终聚集成大小为 30μ 的催化剂颗粒, 颗粒内部又有许多孔径大于 $200 \text{ \AA}$ 至 $10,000 \text{ \AA}$ 以上的粗孔。这就使得络合催化剂具有粗细孔兼备、高孔体积的海绵状结构特征。

由于催化剂的多孔性及孔径大小, 直接关系到单体反应物到达催化剂表面的情况及催化剂微晶粒表面活性中心的利用程度, 因此它与催化剂的活性是密切相关的。催化剂工作表面主要是内表面, 反应物能否顺利到达这些表面决定于孔径的大小。本催化剂有大量 $18 \text{ \AA}$ 的细孔, 这样的孔径接近于丙烯

分子的大小。如此丰富的细孔使孔体积增加,有利于增大反应表面,但它可能存在有内扩散阻力,而较大的孔则可起到把反应物向细孔输送的作用,从而有利于钛活性中心的充分利用。索尔维型络合催化剂具备有高比表面,粗细孔兼有且细孔丰富的良好结构,这是它具有高活性的另一个重要原因。

致谢: 物理所肖南等同志协助完成 X 射线衍射实验,表示感谢。

参 考 文 献

- [1] *Fr.* 2,130,231; *Fr.* 2,142,978.
- [2] 李历生: 高分子通讯 **1978**(1),34.
- [3] Wilchinsky, Z. W., et al., *J. Catalysis*, **28**, 351(1973).
- [4] Kaelfle, E. F., "Handbook of X-Rays" McGraw-Hill Book Company, New York, 1967.
- [5] 严继民、张启元: 石油化工**1977**(6),572. 化学学报 **35**,16(1977).
- [6] de Boer, J. H., "The Shape of Capillaries" in "The Structure and Properties of Porous Materials" Ed. by Everett, D. H. and Stone, F. S., Butterworths, London, 1958.
- [7] Gregg, S. T. and Sing, K. S. W., "Adsorption Surface Area and Porosity" Academic Press, London and New York, 1967.
- [8] Brunauer, S., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723(1940).
- [9] 严继民等 "ST-03 型比表面与孔径测定仪使用方法".

THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF A NEW PROPYLENE POLYMERIZATION CATALYST

Xie Guanghua, He Dawei, Jiang Man,
Hu Youliang and Shen Huimiao
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The crystallite dimensions of a new solvay type catalyst for propylene polymerization were determined from the data of breadth of X-ray diffraction lines at half peak intensity. The crystallites have the size of about 100 Å and they are smaller than those prepared by other methods. Their catalytic activity increases linearly with decreasing crystallite size.

Surface area and pore structure of the catalyst were determined by elution chromatographic method on model ST-03 analyzer. Our results showed that such catalyst possess high specific surface area and large pore volume and has both large and fine pores. Therefore, active centres can be fully available.