

MgCl₂ 在 SiO₂ 表面分散状态的表征

曾金龙 郑荣辉

(厦门大学化工系 福建厦门 361005)

胡奕明 万惠霖

(厦门大学化学系 福建厦门 361005)

以 XPS、X-射线粉末衍射和扫描电镜为手段表征了 MgCl₂ 在 SiO₂ 表面的分散态,结果表明溶剂性质、MgCl₂ 负载量和处理温度是影响分散态的主要因素。

关键词: 分散态 氯化镁 烯烃聚合 催化剂

1 前言

以经 MgCl₂ 修饰的 SiO₂ 作为载体的 Ziegler-Natta 烯烃聚合催化剂不但具有 Ti-Mg 系负载型催化剂的高效性能,而且具有较高的机械强度和均匀颗粒形态,适用于气相聚合工艺。TiCl₄/MgCl₂/SiO₂ 催化剂已用于乙烯气相聚合和丙烯气相聚合^[1]。VOCl₃/MgCl₂/SiO₂ 在乙烯与丙烯共聚中也具有良好催化性能^[2]。Soga 等以 TiCl₄/MgCl₂/SiO₂-Et₃Al 体系用于丙烯聚合并研究了 MgCl₂ 的作用^[3]。作者以 MgCl₂/SiO₂ 作为双载体制备丙烯定向聚合钛系负载型催化剂时,发现 MgCl₂ 在 SiO₂ 上的分散状态是影响丙烯聚合活性和等规度的一个重要因素,本文利用 XPS、X-射线粉末衍射和扫描电镜等手段来表征 MgCl₂ 在 SiO₂ 表面的分散态,以期对催化剂制备提供启示。

2 实验部分

2.1 MgCl₂/SiO₂ 双载体的制备

反应瓶中放入 100~200 目经处理的 SiO₂ 微球,用氮置换后,边振摇边滴加定量的 MgCl₂ 乙醇溶液或水溶液,再经一定温度下的烘干和灼烧。

2.2 测定仪器

VG ESCALAB MK II 型 X-射线光电子能谱仪 (XPS)。200mA 转动靶 X-射线粉末衍射仪 (XRD)。S-520 (Hitachi) 扫描电镜 (SEM)。

3 结果与讨论

3.1 不同 MgCl₂ 负载量的分散态

利用 XPS 方法测定了 SiO₂ 上不同 MgCl₂ 负载量的峰强度之比 I_{Mg}/I_{Si} 值。实验采用铝靶, I_{Mg} 取 1s 结合能为 1304.8eV 的峰强度, I_{Si} 取 2p 结合能为 103.2eV 的峰强度,得到三条 I_{Mg}/I_{Si} 对 MgCl₂ 负载量 (C₀) 的曲线图 (图 1)。a、b 和 c 曲线均出现明显的转折点,表明折点前后 MgCl₂ 在 SiO₂ 表面有两种不同的分散态。由转折点即可得到分散阈值,阈

* 1996 年 10 月 23 日收到。

值以下为单层分散,阈值以上则为多层分散。阈值为制备何种分散态的载体提供了有价值的信息。

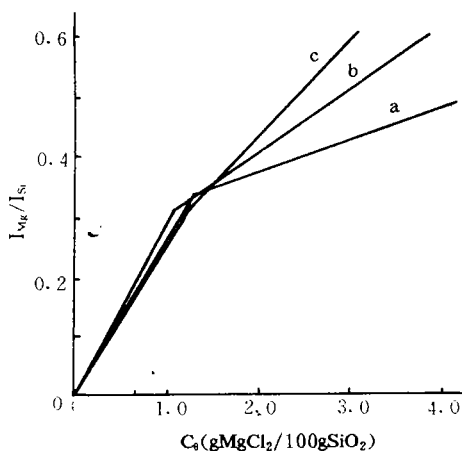


图1 MgCl_2 负载量 (C_0) 与峰强度之比 ($I_{\text{Mg}}/I_{\text{Si}}$) 的关系曲线

- MgCl_2 乙醇溶液, 200 C;
- MgCl_2 水溶液, 200 C;
- MgCl_2 乙醇溶液, 500 C。

比较图1的曲线可以看出,溶解被分散物质的溶剂对分散态有影响。以水为溶剂的阈值比以乙醇为溶剂的低。而对相同溶剂的样品则因处理温度较高而降低了阈值,这是由于高熔点的被分散物质是依靠热运动来实现在载体上的分散的,较高温度有利于被分散化合物的分子向整个载体内外表面的扩张。

3.2 温度对载体表面 MgCl_2 结构的影响

对烯烃聚合 Ti-Mg 系负载型催化剂的研究表明,作为载体的 MgCl_2 的表面结构是影响催化性能的重要因素^[4]。因此可以推测, SiO_2 上的 MgCl_2 结构也必然影响到双载体

催化剂的性能。图2为不同分散状态样品的X-射线粉末衍射图。层状结构的无水 MgCl_2 (样品a) 在(003)、(006)和(110)面出现三个特征衍射峰。b样品由于在阈值之下, MgCl_2 只能在 SiO_2 表面做不完全的单层分散而不能形成结晶相,所以不出现任何衍射峰。大于阈值的d样品由于多层分散且在500 C下处理,在(003)和(110)面出现较明显的吸收峰,表明 SiO_2 表面的 MgCl_2 部分以结晶相存在。c样品虽在阈值之下,但由于浸渍 MgCl_2 乙醇溶液之后,直接在380 C烘干,并在500 C灼烧,而己知氧化物和盐类在载体表面有自发分散的现象^[5],提高温度有利于分散的进行,但急骤加热则加速了被分散物质溶液中溶剂的挥发,使 MgCl_2 分子可能在 SiO_2 表面上聚集而出现局部的多层分散,经灼烧后形成晶相,所以在(003)和(110)面也出现不太强的衍射峰,呈现了层状结构征象。因此增大负载量和提高处理温度都有利于在 SiO_2 表面形成 MgCl_2 的结晶相。

3.3 $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ 的表面形貌

图3为三种分散状态 $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ 载体的扫描电镜图。a为负载量 $0.4\text{gMgCl}_2/100\text{gSiO}_2$ (低于阈值) 和200 C时处理的样品,呈现海绵状疏松结构,这与XPS和X-射线粉末衍射所提供的结果是一致的。由于是单层分散而呈无序状态。b和c均为高于阈值 ($2.0\text{gMgCl}_2/100\text{gSiO}_2$) 的样品。b在200 C处理, MgCl_2 虽在 SiO_2 表面呈多层分散,但由于处理温度较低,不足以生成晶相,所以 MgCl_2 仍呈无定型结构。只有500 C处理的c样品中,多层分散的 MgCl_2 才有少量微晶出现。

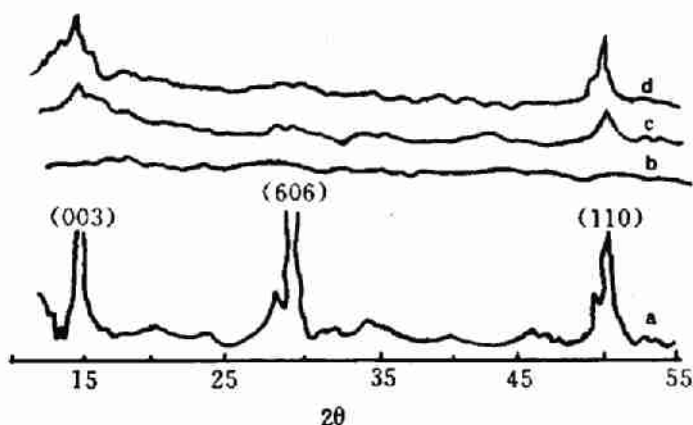


图2 $MgCl_2$ 的 X-射线粉末衍射图

- a. 无水 $MgCl_2$; b. $MgCl_2/SiO_2$ (低于阈值, 200 C); c. $MgCl_2/SiO_2$ (低于阈值, 快速升温, 500 C);
d. $MgCl_2/SiO_2$ (高于阈值, 500 C),

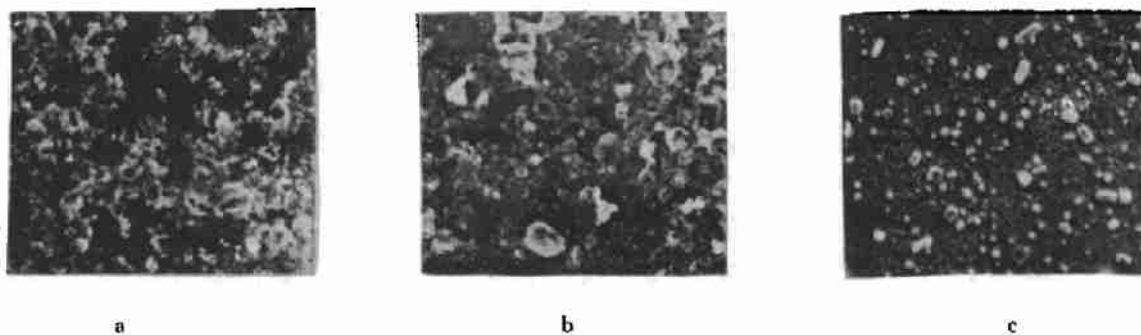


图3 三种分散态 $MgCl_2/SiO_2$ 的扫描电镜图

- a. 负载量 ($gMgCl_2/100gSiO_2$) 0.4, 200 C 处理; b. 负载量 2.0, 200 C 处理; c. 负载量 2.0, 500 C 处理。

参 考 文 献

- 1 王立等, 石油化工, 1994; 23 (1): 6
- 2 Soga K et al, 8th Inter Congr Catal, 1984; 349
- 3 曾金龙等, 厦门大学学报 (自然科学版), 1987; 26 (5): 587
- 4 Xie Youchang et al, 8th Inter Congr Catal, 1984; 147

Characterization of Dispersed State of $MgCl_2$ on SiO_2 Surface

Zeng Jinlong Zheng Ronghui (Dept Chem Eng, Xiamen, Fujian, 361005)

Hu Yiming Wan Huilin (Dept Chemistry, Xiamen Univ, Xiamen, Fujian, 361005)

The dispersed state of $MgCl_2$ on SiO_2 surface was characterized by means of XPS, XRD and SEM. The results showed that the main factors of influence on dispersed state was solvent property, supported amount of $MgCl_2$ and treatment temperature.

Keywords: dispersed state, magnesium chloride, olefin polymerization, catalyst