



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102977353 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201210514631. 6

审查员 周文

(22) 申请日 2012. 12. 04

(73) 专利权人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城人民北路 2999 号

(72) 发明人 陈大俊 林庆辉 罗伟强

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务所 31233

代理人 黄志达

(51) Int. Cl.

C08G 63/84(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102627759 A, 2012. 08. 08, 说明书第 [0009] 段, 实施例 1.

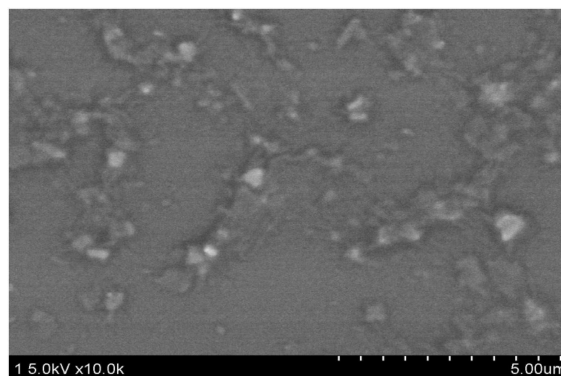
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种聚酯缩聚用的 A100H 催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种聚酯缩聚用的 A100H 催化剂及其制备方法。所述催化剂包括 A100H 或 A100H 和 Al_2O_3 的混合物。该催化剂的制备方法, 包括: 铝酸钠溶液和添加剂混合均匀后, 调节 pH 值, 反应, 离心分层, 将得到的固体物质清洗, 干燥、研磨, 即得聚酯缩聚用 A100H 催化剂, 其中铝酸钠和添加剂的质量比为 1:1~2000:1。本发明的一种纳米 A100H 催化剂, 制备方法简单, 不需要高温条件, 成本低廉, 且原料来源丰富, 有利于工业化推广; 该催化剂可用于制备聚酯, 具有较高的催化活性, 聚酯切片特性粘度较高; 该催化剂不含重金属元素化合物, 有望替代现有聚酯工业中使用的铈系催化剂。



1. 一种聚酯缩聚用 A100H 催化剂,其特征在于:所述催化剂为 A100H;

所述催化剂由以下方法制备:

铝酸钠溶液和添加剂超声混合均匀后,调节 pH 值,反应,离心分层,将得到的固体物质清洗,干燥、研磨,即得聚酯缩聚用 A100H 催化剂,其中铝酸钠和添加剂的质量比为 4:1 ~ 2000:1;其中添加剂为凹凸棒土,直径为 10 ~ 90nm,长度为 100 ~ 3000nm;其中干燥温度为 40 ~ 70℃,干燥时间为 20 ~ 32h。

2. 一种聚酯缩聚用 A100H 催化剂的制备方法,包括:

铝酸钠溶液和添加剂超声混合均匀后,调节 pH 值,反应,离心分层,将得到的固体物质清洗,干燥、研磨,即得聚酯缩聚用 A100H 催化剂,其中铝酸钠和添加剂的质量比 4:1 ~ 2000:1;其中添加剂为凹凸棒土,直径为 10 ~ 90nm,长度为 100 ~ 3000nm;其中干燥温度为 40 ~ 70℃,干燥时间为 20 ~ 32h。

3. 根据权利要求 2 所述的一种聚酯缩聚用 A100H 催化剂的制备方法,其特征在于:所述铝酸钠溶液的浓度为 0.05 ~ 1mol/L。

4. 根据权利要求 3 所述的一种聚酯缩聚用 A100H 催化剂的制备方法,其特征在于:所述铝酸钠溶液的浓度为 0.1 ~ 0.5mol/L。

5. 根据权利要求 2 所述的一种聚酯缩聚用 A100H 催化剂的制备方法,其特征在于:所述铝酸钠和添加剂的质量比为 4:1 ~ 1000:1。

6. 根据权利要求 2 所述的一种聚酯缩聚用 A100H 催化剂的制备方法,其特征在于:所述 pH 值为 6.5 ~ 8.0。

一种聚酯缩聚用的 Al₁₀₀H 催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂及其制备领域,特别涉及一种聚酯缩聚用的 Al₁₀₀H 催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] Al₁₀₀H 或写成 AlO(OH),是一种具有重要用途的材料,可用作吸附剂、干燥剂、阻燃剂、催化剂及作为制备氧化铝的前驱体等。

[0003] 目前 Al₁₀₀H 及 Al₂O₃的制备方法,包括气相法、溶胶-凝胶法、液相沉淀法、水热法等。但这些方法中有的需要高温,昂贵的设备,且有的方法需使用许多有机溶胶,操作条件较苛刻。例如,专利 CN101182024 报道了一种 Γ -Al₁₀₀H 的制备方法,是以无机水溶性铝盐为原料,无机碱或无机酸为沉淀剂,先通过常温合成法制备无定型氢氧化铝沉淀,然后将其加入含无机形貌控制剂的水溶液中进行水热反应,得到 Γ -Al₁₀₀H,但该方法需要在高压反应釜中,150~300℃ 条件下水热处理 2~30 小时;专利 CN101177291 报道了一种在水热条件下以铝盐为原料,柠檬酸盐为形貌控制剂,以水为溶剂在密闭容器中于 180℃~250℃ 反应 0.5~24h,合成各种不同形貌特征的 Al₁₀₀H 纳米材料;专利 CN1868885 采用胶溶-水热法,还需加入胶溶剂和分散剂进行胶溶分散,将制得的氢氧化铝胶状物转移到反应釜,并加入添加剂和表面活性剂等进行表面修饰改性,再加热到 80℃~200℃ 后将浆料喷雾干燥,可得到纳米 γ -Al₁₀₀H 晶体粉末;而专利 CN1546380 报道了一种一维 Al₁₀₀H 和 γ -Al₂O₃ 纳米材料的制备方法,需反应温度 240℃~260℃,并利用微波辐射进行反应液的处理等。

[0004] 虽然不同的制备方法是为了得到不同形貌的 Al₁₀₀H,但开发一种成本低廉、操作简便、反应条件温和的纳米 Al₁₀₀H 的制备方法仍具有重要意义。此外,在 Al₁₀₀H 应用于聚酯工业方面,已报道的用途是作为阻燃剂(专利 CN101117432),而应用于能源工业,可作为甲醇脱水制二甲醚的催化剂(专利 CN1947833 及 CN101264448),但单独以 Al₁₀₀H 作为聚酯缩聚催化剂却未见报道。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种聚酯缩聚用的 Al₁₀₀H 催化剂及其制备方法,本发明方法操作简便、反应条件温和,制备方法简单、绿色环保,且原料来源丰富;单独使用该纳米 Al₁₀₀H 粉末作为缩聚催化剂制得的聚酯切片粘均分子量较高;该催化剂不含重金属元素化合物,有望替代现有聚酯工业中使用的铈系催化剂。

[0006] 本发明涉及一种聚酯缩聚用的 Al₁₀₀H 催化剂及其制备方法。所述催化剂包括 Al₁₀₀H 或 Al₁₀₀H 和 Al₂O₃的混合物,其中 Al₂O₃与 Al₁₀₀H 的质量比为 1:1000~1:10。

[0007] 本发明的一种聚酯缩聚用 Al₁₀₀H 催化剂的制备方法,包括:

[0008] 铝酸钠溶液和添加剂混合均匀后,调节 pH 值,反应,离心分层,将得到的固体物质清洗,干燥、研磨,即得聚酯缩聚用 Al₁₀₀H 催化剂,其中铝酸钠和添加剂的质量比为 1:1~2000:1,优选 4:1~1000:1。

- [0009] 所述添加剂为凹凸棒土,直径为 10~90nm,长度为 100~3000nm。
- [0010] 所述铝酸钠溶液的浓度为 0.05~1mol/L,优选 0.1~0.5mol/L。
- [0011] 所述 pH 值为 6.5~8.0。
- [0012] 所述干燥温度为 40~70℃,干燥时间为 20 ~ 32h。
- [0013] 有益效果
- [0014] (1) 本发明的一种纳米 A100H 催化剂,制备方法简单,不需要高温条件,成本低廉,且原料来源丰富,有利于工业化推广;
- [0015] (2) 本发明的一种纳米 A100H 催化剂,可用于制备聚酯,具有较高的催化活性,聚酯切片特性粘度较高,使用本发明的纳米 A100H 催化剂得到的聚酯切片粘均分子量较高;
- [0016] (3) 该催化剂不含重金属元素化合物,有望替代现有聚酯工业中使用的锆系催化剂。

附图说明

- [0017] 图 1 为用扫描电子显微镜(SEM)对实施例 1 制备的催化剂的形貌进行表征的图片;
- [0018] 图 2 为实施例 1、2、3 及比较例 1 制备的催化剂的 X-射线粉末衍射(XRD)图谱。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0020] 如下实施例中的一些参数按以下方法进行测量。

[0021] (1) 缩聚时间 (min):从反应体系达到高真空阶段开始计时,一直到搅拌电机功率达到规定值时结束。

[0022] (2) 特性粘度(IV):采用乌氏粘度计测量,测量时将 0.125g 样品溶于 25ml 苯酚 / 四氯乙烷(1/1wt)混合溶剂中,于 25℃测量。

[0023] (3) 粘均分子量(\overline{M}_η):采用以下公式计算。

$$[0024] \quad IV = 2.1 \times 10^{-4} \overline{M}_\eta^{0.82}$$

[0025] 实施例 1

[0026] 将未经处理的凹凸棒土过 200 目筛子去除杂物后,称量 15g,加入去离子水,配成质量分数为 4% 左右的悬浮液,搅拌 1 小时后,再加入 150ml 的双氧水,静置 30 分钟后,倾出上层悬浮液,去除底层的残留杂质。

[0027] 将 150ml 的 0.5mol/L 的盐酸加入到上述提纯后的悬浮液中,搅拌 1 小时,再超声 30 分钟,然后静置 30 分钟。倾析上层悬浮液,经离心后,将所得固体以去离子水洗涤 3 次,最后将洗净的凹凸棒土烘干,研磨后待用。

[0028] 在烧瓶内加入 0.2mol/L 的 NaAlO_2 溶液 250ml,加入 0.2g 的凹凸棒土,先超声 30MIN,待充分分散后,在烧瓶内滴加 0.5mol/L 的 HCL 溶液,至 pH 值为 7 ± 0.1 ,同时反应液中出现白色沉淀。待反应完成后,经 10000r/min 的离心机离心 5min,并反复用蒸馏水洗,以

除去 Cl^- ，经离心后，在 70°C 下干燥 24 小时后，取出研磨，研磨完毕后，便制得粉末 A，相应的 SEM 图见图 1，XRD 图谱见图 2。

[0029] 将 0.24g 粉末 A 加入到 10 克乙二醇中，用超声波超声 15min 后，与对苯二甲酸双羟乙二酯 (400g) 一起加入到聚合釜中，升温至 220°C 开始抽真空，减压至釜内压力低于 130Pa，同时反应温度逐渐升至 280°C ，当体系反应至达到所需粘度后停止反应，之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出，冷却、切粒，供性能测试。

[0030] 实施例 2

[0031] 将未经处理的凹凸棒土过 200 目筛子去除杂物后，称量 15g，加入去离子水，配成质量分数为 4% 左右的悬浮液，搅拌 1 小时后，再加入 150ml 的双氧水，静置 30 分钟后，倾出上层悬浮液，去除底层的残留杂质。

[0032] 将 150ml 的 0.5mol/L 的盐酸加入到上述提纯后的悬浮液中，搅拌 1 小时，再超声 30 分钟，然后静置 30 分钟。倾析上层悬浮液，经离心后，将所得固体以去离子水洗涤 3 次，最后将洗净的凹凸棒土烘干，研磨后待用。

[0033] 在烧瓶内加入 0.2mol/L 的 NaAlO_2 溶液 250ml，加入 1g 的凹凸棒土，先超声 30MIN，待充分分散后，在烧瓶内滴加 0.5mol/L 的 HCL 溶液，至 pH 值为 7 ± 0.1 ，同时反应液中出现白色沉淀。待反应完成后，经 10000r/min 的离心机离心 5min，并反复用蒸馏水洗，以除去 Cl^- ，经离心后，在 70°C 下干燥 24 小时后，取出研磨，研磨完毕后，便制得粉末 B，相应的 XRD 图谱见图 2。

[0034] 将 0.24g 粉末 B 加入到 10 克乙二醇中，用超声波超声 15min 后，与对苯二甲酸双羟乙二酯 (400g) 一起加入到聚合釜中，升温至 220°C 开始抽真空，减压至釜内压力低于 130Pa，同时反应温度逐渐升至 280°C ，当体系反应至达到所需粘度后停止反应，之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出，冷却、切粒，供性能测试。

[0035] 实施例 3

[0036] 将未经处理的凹凸棒土过 200 目筛子去除杂物后，称量 15g，加入去离子水，配成质量分数为 4% 左右的悬浮液，搅拌 1 小时后，再加入 150ml 的双氧水，静置 30 分钟后，倾出上层悬浮液，去除底层的残留杂质。

[0037] 将 150ml 的 0.5mol/L 的盐酸加入到上述提纯后的悬浮液中，搅拌 1 小时，再超声 30 分钟，然后静置 30 分钟。倾析上层悬浮液，经离心后，将所得固体以去离子水洗涤 3 次，最后将洗净的凹凸棒土烘干，研磨后待用。

[0038] 在烧瓶内加入 0.2mol/L 的 NaAlO_2 溶液 250ml，加入 0.1g 的凹凸棒土，先超声 30MIN，待充分分散后，在烧瓶内滴加 0.5mol/L 的 HCL 溶液，至 pH 值为 7 ± 0.1 ，同时反应液中出现白色沉淀。待反应完成后，经 10000r/min 的离心机离心 5min，并反复用蒸馏水洗，以除去 Cl^- ，经离心后，在 70°C 下干燥 24 小时后，取出研磨，研磨完毕后，便制得粉末 C，相应的 XRD 图谱见图 2。

[0039] 将 0.24g 粉末 C 加入到 10 克乙二醇中，用超声波超声 15min 后，与对苯二甲酸双羟乙二酯 (400g) 一起加入到聚合釜中，升温至 220°C 开始抽真空，减压至釜内压力低于 130Pa，同时反应温度逐渐升至 280°C ，当体系反应至达到所需粘度后停止反应，之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出，冷却、切粒，供性能测试。

[0040] 比较例 1

[0041] 在烧瓶内加入 0.2mol/L 的 NaAlO_2 溶液 250ml, 一边搅拌, 一边缓慢滴加 0.5mol/L 的 HCL 溶液, 此时反应液中出现白色沉淀。待反应完成, pH 值为 7 ± 0.1 后, 经 10000r/min 的离心机离心 5min, 并反复用蒸馏水洗, 以除去 Cl^- , 经离心后, 在 70°C 下干燥 24 小时后, 取出研磨, 研磨完毕后, 便制得粉末 D, 相应的 XRD 图谱见图 2。

[0042] 将 0.24g 粉末 D 加入到 10 克乙二醇中, 用超声波超声 15MIN 后, 与对苯二甲酸双羟乙二酯 (400g) 一起加入到聚合釜中, 升温至 220°C 开始抽真空, 减压至釜内压力低于 130Pa, 同时反应温度逐渐升至 280°C , 当体系反应至达到所需粘度后停止反应, 之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出, 冷却、切粒, 供性能测试。

[0043] 通过对以上实施例与对比例的具体实施, 得到表 1 所列的不同实施例与对比例样品的特性粘度和粘均分子量。

[0044] 表 1 不同实施例与对比例样品的特性粘度和粘均分子量

[0045]

	催化剂	对苯二甲酸 双羟乙二酯 用量 (g)	催化剂用量 (g)	缩聚时间 (min)	特性粘度 (dL/g)	粘均分子量 (g/mol)
实施例 1	A	400	0.24	100	0.65	1.81×10^4
实施例 2	B	400	0.24	120	0.59	1.61×10^4
实施例 3	C	400	0.24	95	0.67	1.87×10^4
比较例 1	D	400	0.24	105	0.61	1.67×10^4

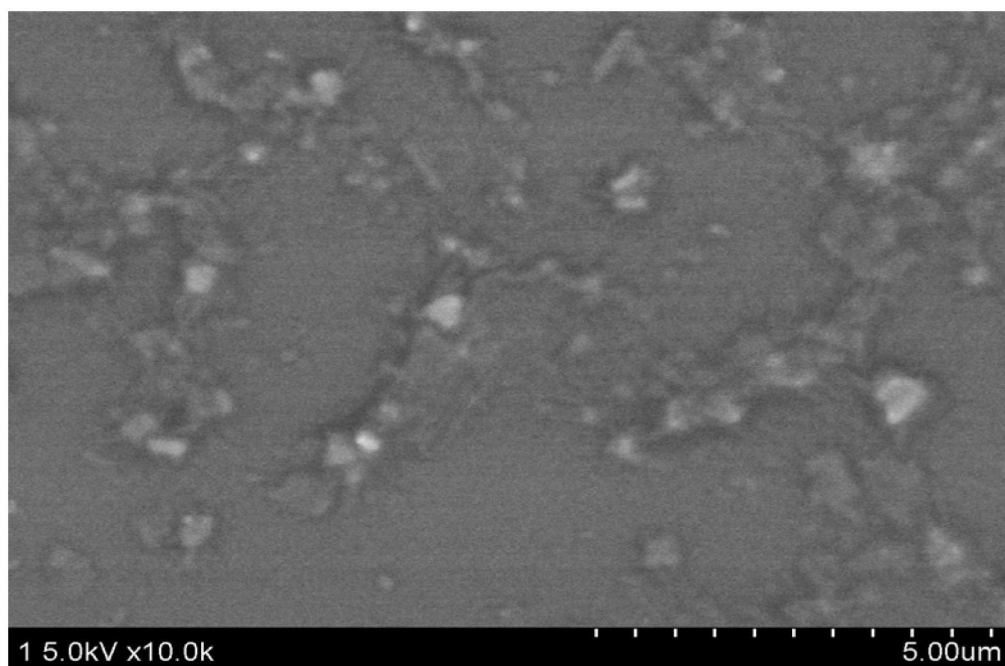


图 1

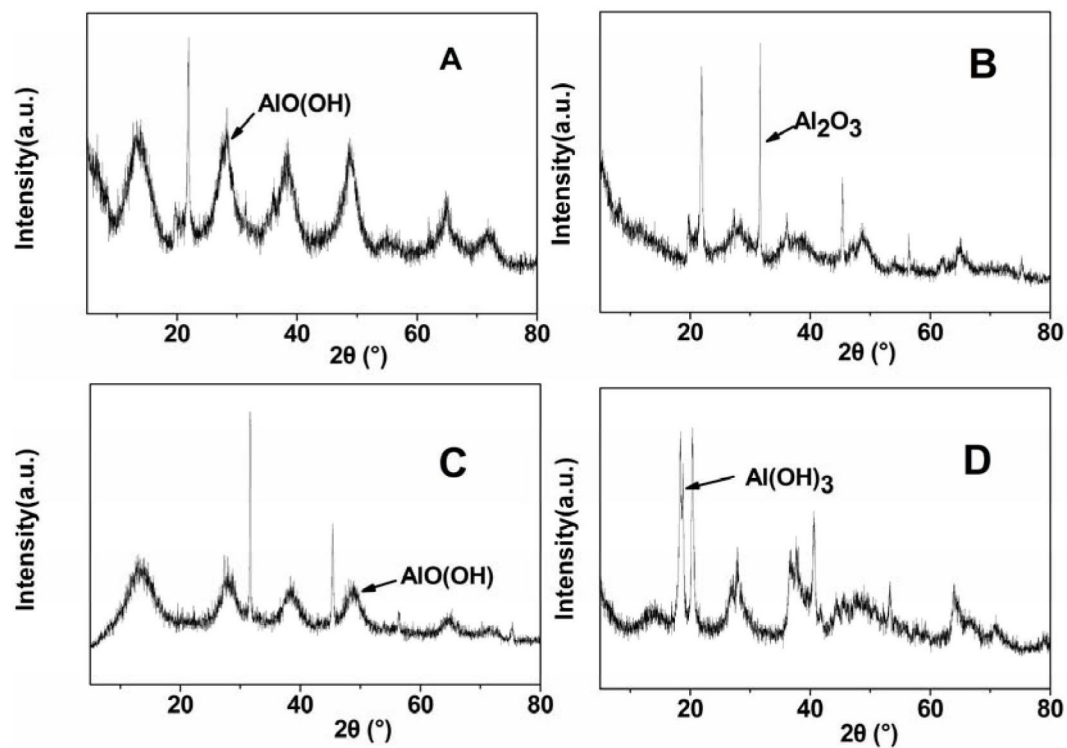


图 2