

可生物降解的聚(对苯二甲酸丙二醇 - co - 己二酸丙二醇)共聚酯的合成与表征

韩 翎^{1,2}, 祝桂香², 张 伟², 陈 伟²

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院, 北京 100013)

[摘要] 以 1,3-丙二醇为二元醇、对苯二甲酸二甲酯和己二酸为二元酸,制备了不同投料比(n (对苯二甲酸二甲酯): n (己二酸))的可生物降解的聚(对苯二甲酸丙二醇-co-己二酸丙二醇)(PPTA)共聚酯;并用凝胶渗透色谱、核磁共振、广角X射线衍射、示差扫描量热和堆肥实验对PPTA共聚酯进行了表征。表征结果显示,PPTA共聚酯的组成与投料比相接近,PPTA共聚酯的组成与共聚酯中脂肪族(己二酸丙二醇)和芳香族(对苯二甲酸丙二醇)单元的链段分布、结晶结构、热性能及生物降解性能密切相关。可通过控制投料比制备具有不同性能的PPTA共聚酯。实验结果表明,当 $30\% < x(\text{己二酸}) < 80\%$ 时,PPTA共聚酯具有一定的生物降解性能,且其生物降解性能随己二酸含量的增加而显著增强。

[关键词] 聚(对苯二甲酸丙二醇-co-己二酸丙二醇)共聚酯; 1,3-丙二醇; 对苯二甲酸二甲酯; 己二酸; 结晶结构; 生物降解

[文章编号] 1000-8144(2009)04-0394-06

[中图分类号] TQ 323.4

[文献标识码] A

Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(Propylene Terephthalate-co-Propylene Adipate) Copolyester

Han Ling^{1,2}, Zhu Guixiang², Zhang Wei², Chen Wei²

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China)

[Abstract] A series of biodegradable aliphatic-aromatic poly(propylene terephthalate-co-propylene adipate) (PPTA) copolyesters were synthesized from 1,3-propanediol (1,3-PDO), dimethyl terephthalate (DMT) and adipic acid (ADP) with different mole ratios of DMT to ADP. The obtained PPTAs were characterized by means of GPC, ¹H NMR, W XRD, DSC and compost test. Compositions of PPTA copolyesters closely accorded with mole ratios of DMT to ADP. The sequence distributions of aliphatic segment(propylene adipate) and aromatic segment(propylene terephthalate) in main chains, crystalline structure, thermal properties and biodegradability of PPTA copolyesters closely related to the compositions. Therefore PPTA copolyesters with different properties can be tailored by controlling mole ratio of DMT to ADP. In addition, when mole fraction of ADP was in the range of 30% - 80%, PPTA copolyesters with high biodegradability could be obtained. The biodegradability could be enhanced greatly by increasing ADP content within the range.

[Keywords] poly(propylene terephthalate-co-propylene adipate) copolyester; 1,3-propanediol; dimethyl terephthalate; adipic acid; crystal structure; biodegradation

可生物降解塑料具有与普通塑料相近的力学强度和材料性能,并在使用后在微生物的作用下最终降解为CO₂和水等小分子产物,在生物医用材料和环境友好材料方面具有很好的应用前景^[1]。目前,研究较多的可生物降解塑料主要有脂肪族聚酯(如聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯、聚己内酯)和脂肪-芳香共聚酯(如BASF公司的Ecoflex)等,其中脂肪-芳香共聚酯的热性能和力学性能较脂肪

族聚酯均有所提高。但现在大部分共聚酯中的芳香族单元是聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯,有关聚对苯二甲酸丙二醇酯的研究较少。DowPond公司通过玉米的生物发酵获得了1,3-

[收稿日期] 2008-11-01; [修改稿日期] 2008-12-30。

[作者简介] 韩翎(1979—),女,辽宁省铁岭市人,博士生,电话 010-59202593,电邮 hanling@bri.ac.cn。联系人:祝桂香,电话 010-59202593,电邮 zhuguixiang@bri.ac.cn。

丙二醇 (1, 3 - PDO), 在降低生产成本的同时也减少了 CO_2 的排放、节约了石油资源。1, 3 - PDO 已成为一种生物基材料。

本工作以 1, 3 - PDO 为二元醇、对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和己二酸 (ADP) 为二元酸, 制备了不同投料比 ($n(\text{DMT}) : n(\text{ADP})$) 的可生物降解的脂肪-芳香共聚酯——聚(对苯二甲酸丙二醇-co-己二酸丙二醇) (PPTA); 并用凝胶渗透色谱 (GPC)、核磁共振 (^1H NMR)、广角 X 射线衍射 (W XRD)、示差扫描量热 (DSC) 和堆肥实验对 PPTA 共聚酯进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料

DMT: 化学纯, 北京兴津化工厂; ADP: 分析纯, 中国国药集团化学试剂有限公司; 1, 3 - PDO: 分析纯, 百灵威化学技术有限公司; 钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$): 化学纯, 北京化学试剂公司。

稀土催化剂: 实验室自制^[2]。

1.2 PPTA 共聚酯的合成

在装有机械搅拌器、温度计和冷凝管的三口烧瓶中按一定比例加入 DMT 和 1, 3 - PDO, 加入一定量的 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 催化剂, 在 N_2 保护下逐渐升温至 $180 \sim 190\text{ }^\circ\text{C}$, 至该反应过程中产生的馏分 (甲醇) 蒸出 90% 为止, 向体系中加入一定量的 ADP, 升温至 $220 \sim 230\text{ }^\circ\text{C}$, 至该反应过程中产生的馏分 (水) 蒸出 90% 为止。此时, 加入稀土催化剂, 换减压蒸馏装置, 升温到 $230 \sim 240\text{ }^\circ\text{C}$, 逐渐调节体系的真空度 (小于 90 Pa), 反应几小时后, 得到不同组成的 PPTA 共聚酯。PPTA 共聚酯的合成见图 1。

1.3 PPTA 共聚酯的表征

用美国 Waters 公司 208 型凝胶渗透色谱仪测定 PPTA 共聚酯的相对分子质量及其分布, 流动相为四氢呋喃, 流量 1.5 mL/min , 温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 标准试样为聚苯乙烯; 用德国 Burkera Vance 公司 DMX500 型核磁共振谱仪分析 PPTA 共聚酯的组成及其链段分布, 溶剂为氯仿, 四甲基硅烷为内标; 用美国 PE 公司 Pyris-1 型示差扫描量热仪表征 PPTA 共聚酯的热性能, 温度范围 $-60 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, 在 N_2 气氛下, 将约 5 mg 试样以 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温到熔点以上 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 5 min 后, 降温至玻璃化转变温度以下 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 再以 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至熔点以上 $20\text{ }^\circ\text{C}$; 用美国 Philips 公司 X'Pert-MPD 型广角 X 射线衍射仪对 PPTA 共聚酯的结晶形态的变化进行

表征, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 电压 40 kV , 电流 40 mA 。

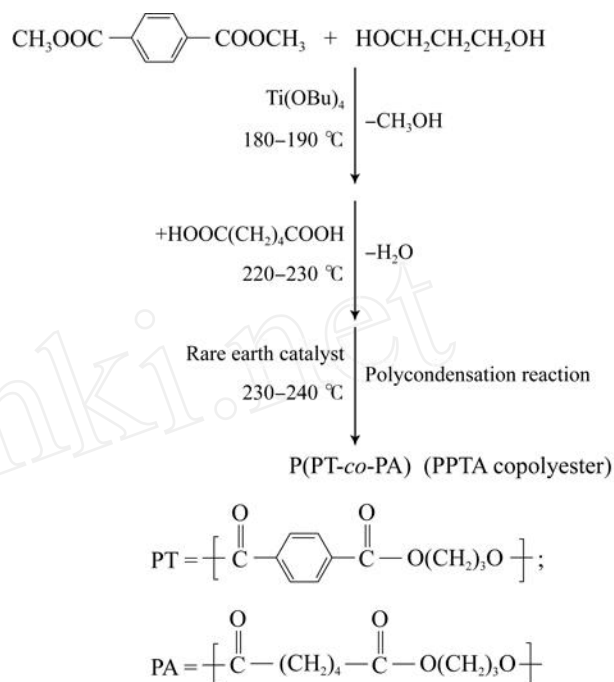


图 1 PPTA 共聚酯的合成

Fig. 1 Synthesis of poly(propylene terephthalate-co-propylene adipate) (PPTA) copolyester

生物降解性能的测定: 采用堆肥埋片法, 将试样压制成 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times (0.2 \pm 0.02)\text{ mm}$ 的薄膜, 称重后埋入培养土中, 放入恒温箱中, 温度为 $(55 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$, 湿度为 $(60 \pm 5)\%$ 。定期取出试样, 洗净烘干后称重。用失重率 (质量分数) 表征试样的生物降解性能。

因为 PPTA 共聚酯的链段分布 (无规、交替还是嵌段分布) 情况是决定共聚酯性能的重要因素, 因此有必要对 PPTA 共聚酯的链段分布进行研究^[3]。

2 结果与讨论

2.1 PPTA 共聚酯的结构和组成

不同投料比的 PPTA 共聚酯的相对分子质量及其分布见表 1。从表 1 可看出, PPTA 共聚酯的组成与投料比相接近, 故可通过控制投料比获得不同组成的 PPTA 共聚酯。 L_{PT} 和 L_{PA} 分别表示 PPTA 共聚酯中芳香族 (对苯二甲酸丙二醇, PT) 和脂肪族 (己二酸丙二醇, PA) 链段的分布情况。从表 1 还可看出, 随 ADP 含量的增加, L_{PA} 增大, 而 L_{PT} 减小。对于无规共聚物, 无规度 $r = 1$; 对于交替共聚物, $r = 2$; 对于嵌段共聚物, r 接近于 0 ^[4]。从表 1 可看出, PPTA 共聚酯的 r 都接近于 1, 说明这种共聚酯的链段分

布接近于无规^[5],这有利于 PPTA 共聚物的生物降解,因为链段的无规分布将降低聚合物的结晶度,使微生物更易进攻大分子,导致生物降解更易进行^[6]。

PPTA 共聚酯 3种可能的链段序列结构见图 2。

PPTA 共聚酯的组成和结构可通过式 (1) ~ (3) 计算得到,计算结果见表 1。其中, I_b , I_h , I_d , I_e , I_c , I_f 分别表示¹H NMR 谱图上不同质子峰的积分面积。PPTA - 50共聚酯的¹H NMR 谱图见图 3。

表 1 不同投料比的 PPTA 共聚酯的相对分子质量及其分布

Table 1 Relative molecular masses and their distributions of PPTA copolyesters with different feed ratio (n(DMT) : n(ADP))

Sample	n(DMT) : n(ADP)	$M_w \cdot 10^4$	M_w / M_n	x(Composition), %		L_{PT}	L_{PA}	r
				PT	PA			
PPT	100 : 0	—	—	100	0	—	—	—
PPTA -10	90 : 10	—	—	—	—	—	—	—
PPTA -20	80 : 20	—	—	—	—	—	—	—
PPTA -30	70 : 30	—	—	—	—	—	—	—
PPTA -40	60 : 40	—	—	52.3	47.7	2.83	1.55	1.00
PPTA -50	50 : 50	5.3	2.7	46.4	53.6	2.32	1.77	1.00
PPTA -60	40 : 60	4.5	2.4	39.5	60.5	1.84	2.21	1.00
PPTA -70	30 : 70	5.4	2.2	30.7	69.3	1.54	2.88	1.00
PPTA -80	20 : 80	4.2	2.6	21.0	79.0	1.32	3.98	1.01
PPA	0 : 100	3.1	2.8	0	100.0	—	—	—

DMT: dimethyl terephthalate; ADP: adipic acid; M_w : weight-average relative molecular mass; M_n : number-average relative molecular mass; L_{PT} : number-average sequence length of aromatic unit in PPTA copolyester; L_{PA} : number-average sequence length of aliphatic unit in PPTA copolyester; r: degree of randomness of PPTA copolyester; —: not available by GPC and ¹H NMR because samples were insoluble in tetrahydrofuran and CDCl₃ solvent

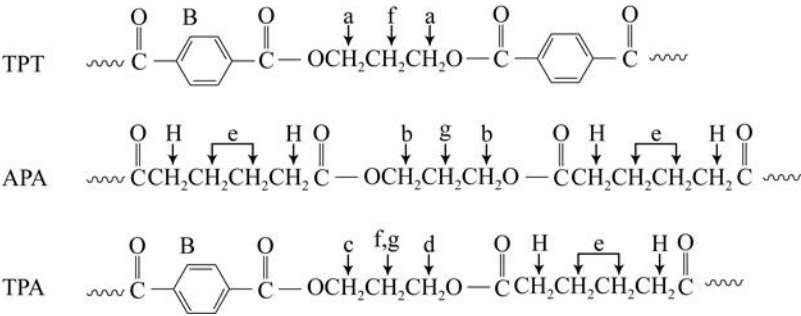


图 2 PPTA 共聚酯 3种可能的序列结构

Fig. 2 Three possible sequence structures of PPTA copolyesters

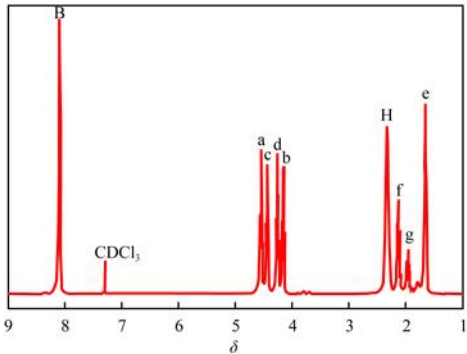


图 3 PPTA - 50共聚酯的¹H NMR谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectrum of PPTA -50 copolyester

$$x_{PT} = \frac{I_b}{I_b + I_h}, \quad x_{PA} = \frac{I_h}{I_b + I_h} \tag{1}$$

$$L_{PT} = \frac{I_b + I_c}{I_c}, \quad L_{PA} = \frac{I_h + I_e}{I_e} \tag{2}$$

$$r = \frac{1}{L_{PT}} + \frac{1}{L_{PA}} \tag{3}$$

2.2 PPTA 共聚酯的结晶性能和热性能

不同投料比的 PPTA 共聚酯的 W XRD 谱图见图 4。从图 4可看出, ADP 含量低的 PPTA - 10, PPTA - 20, PPTA - 30共聚酯与 PPT均聚物有相同的衍射峰,说明它们有相同的结晶结构,且它们的

衍射峰强度随 ADP 含量的增加逐渐减弱,说明随 ADP 含量的增加, PPTA 共聚酯中晶态结构含量减少而无定形结构含量增加。这可能是因为随 PA 单元插入到 PPT 芳香族主链上的含量逐渐增加,主链规整性的破坏程度也逐渐增强,导致结晶程度降低^[7]。同样,ADP 含量高的 PPTA-80 共聚酯与 PPA 均聚物有相同的衍射峰,表明它们具有相同的结晶结构,但 PPTA-80 共聚酯的衍射峰强度也明显减弱。由此可见,在 PPTA 共聚酯中,结晶结构主要由高含量组分单元的结晶结构所决定,但随另一组分单元含量的增加, PPTA 共聚酯的结晶程度显著降低。当两种组分单元含量差别不是很大时, PPTA 共聚酯几乎呈无定形态(如 PPTA-40, PPTA-50, PPTA-60, PPTA-70 共聚酯)。PPTA 共聚酯呈现无定形态时有助于微生物进攻大分子,从而使聚合物的生物降解性能增强。

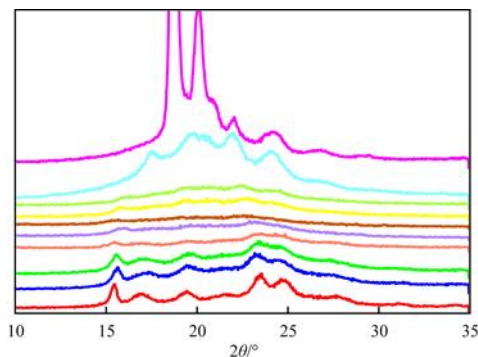


图 4 不同投料比的 PPTA 共聚酯的 WAXRD 谱图

Fig. 4 WAXRD spectra of PPTA copolyesters with different feed ratio
Samples referred to Table 1.

Curves from down to up of samples PPT, PPTA-10, PPTA-20, PPTA-30, PPTA-40, PPTA-50, PPTA-60, PPTA-70, PPTA-80, PPA.

不同投料比的 PPTA 共聚酯的 DSC 曲线见图 5。根据图 5 中的数据,可计算得到 PPTA 共聚酯的玻璃化转变温度 (T_g)、熔点 (T_m) 和热焓 (ΔH_m)。不同投料比的 PPTA 共聚酯的 T_m 和 ΔH_m 的变化见图 6。从图 6 可看出,随 ADP 含量的增加, T_m 先降低后趋于平稳。通常情况下,无规共聚物的 T_m 随其组成的变化可用式 (4) 解释。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{(\Delta H_m)_u} x_B \quad (4)$$

式中, T_m^0 表示相应均聚物 (指 PPT 或 PPA) 的平衡熔点, °C; R 表示气体常数, $J/(mol \cdot K)$; x_B 表示共聚物中主要组分的摩尔分数; $(\Delta H_m)_u$ 表示相应均

聚物每摩尔重复单元的热焓^[8,9], J/mol 。

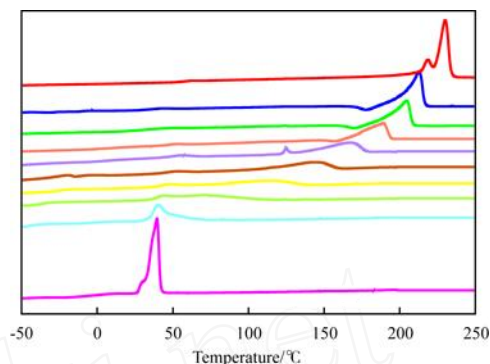


图 5 不同投料比的 PPTA 共聚酯的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of PPTA copolyesters with different feed ratio
Samples referred to Table 1.

Curves from up to down of samples PPT, PPTA-10, PPTA-20, PPTA-30, PPTA-40, PPTA-50, PPTA-60, PPTA-70, PPTA-80, PPA.

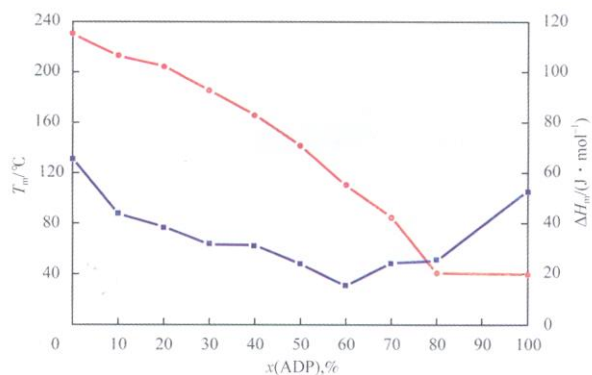


图 6 不同投料比的 PPTA 共聚酯的 T_m 和 ΔH_m 的变化

Fig. 6 Variations of boiling points (T_m) and molar formation enthalpies (ΔH_m) of PPTA copolyesters with different feed ratio.

● T_m ; ■ ΔH_m

从图 6 还可看出,随 ADP 含量的增加, ΔH_m 先降低后增加。这可能也是因为将插入的 PA 链段破坏了主链的规整性,导致 PPTA 共聚酯结晶程度降低^[4]。

不同投料比的 PPTA 共聚酯 T_g 的变化见图 7。从图 7 可看出,随 ADP 含量的增加, T_g 呈单调减小。这主要是因为 PA 单元插入到刚性 PPT 主链上增加了主链的柔顺性^[10]。

2.3 PPTA 共聚酯的生物降解性能

共聚酯能发生生物降解是由于其主链上含有易被水解和微生物进攻的酯键。但文献 [10] 报道,由于共聚酯的相对分子质量较高,微生物不能直接分解,而是微生物先分泌一种酶,这种酶对共聚酯进行表面侵蚀,产生了具有水溶性且相对分子质量较低的中间产物,这些中间产物才能被微生物所代

谢吸收,最终生成小分子代谢产物、 CO_2 和 H_2O 等(见图 8)。

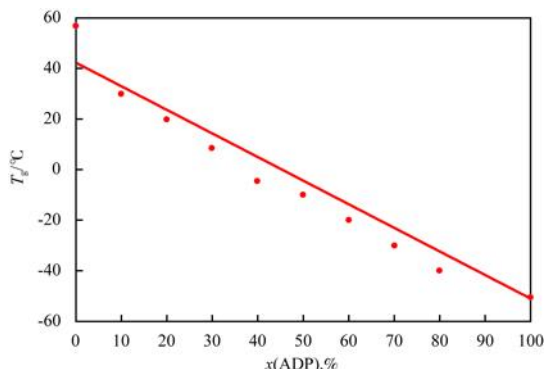


图 7 不同投料比的 PPTA 共聚酯 T_g 的变化

Fig. 7 Variation of glass transition temperature (T_g) of PPTA copolyesters with different feed ratio

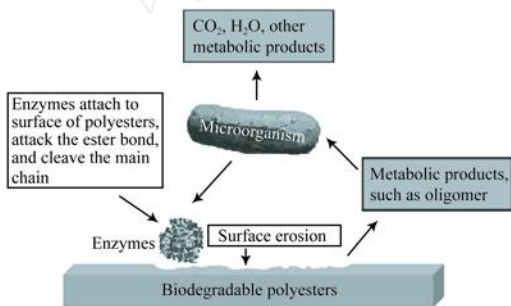


图 8 共聚酯的生物降解机理

Fig. 8 Biodegradation mechanism of copolyester

不同投料比的 PPTA 共聚酯在 84 d 内的失重率见图 9。从图 9 可看出, PPTA 共聚酯的生物降解性能随 ADP 含量的增加而提高, 当 $x(\text{ADP}) < 30\%$ 时, PPTA 共聚酯不发生降解; 当 $x(\text{ADP}) > 80\%$ 时, PPTA 共聚酯呈黏流态, 无法压制成片, 所以无降解数据; PPTA - 40 和 PPTA - 50 共聚酯在 84 d 的堆肥实验中失重率分别仅为 4% 和 9%; 当 $x(\text{ADP}) > 50\%$ 时, PPTA 共聚酯的生物降解性能明显增强, PPTA - 60 共聚酯在 84 d 的堆肥实验中失重率达到 46%, 而 PPTA - 70 共聚酯在 28 d 内即可完全降解。由此可见, 当 $30\% < x(\text{ADP}) < 80\%$ 时, PPTA 共聚酯具有一定的生物降解性能。这可能是因为决定 PPTA 共聚酯生物降解性能的主要因素并不是酯键周围本身的化学结构, 而是 PPTA 共聚酯中 PT 含量的高低, 只有当 PT 单元的含量低于一定值时, PT 在 PPTA 共聚酯中呈无定形态时, PPTA 共聚酯才能发生生物降解^[11]。因此, 可以通过控制投料比而获得具有一定生物降解性能的 PPTA 共聚酯。

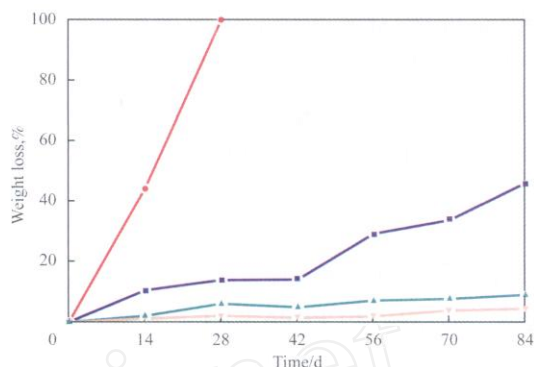


图 9 不同投料比的 PPTA 共聚酯在 84 d 内的失重率

Fig. 9 Weight loss of PPTA copolyesters with different feed ratio in 84 d.

▲ PPTA-40; ▲ PPTA-50; ■ PPTA-60; ● PPTA-70

3 结论

(1) PPTA 共聚酯的组成与投料比相接近, PPTA 共聚酯的组成与共聚酯中 PA 和 PT 单元的链段分布、结晶结构、热性能及生物降解性能密切相关; 可通过控制投料比制备具有不同性能的 PPTA 共聚酯。

(2) 在 PPTA 共聚酯中, 结晶结构主要由高含量组分单元的结晶结构所决定, 但随另一组分单元含量的增加, PPTA 共聚酯的结晶程度显著降低, 当两种组分单元含量差别不是很大时, PPTA 共聚酯几乎呈无定形态。PPTA 共聚酯呈无定形态时有助于微生物进攻大分子, 从而使共聚酯的生物降解性能增强。

(3) 随 PPTA 共聚酯中 ADP 含量的增加, T_g 呈单调减小, T_m 先降低后趋于平稳, ΔH_m 则先降低后增加。

(4) 当 $30\% < x(\text{ADP}) < 80\%$ 时, PPTA 共聚酯具有一定的生物降解性能, PPTA - 60 共聚酯在 84 d 的堆肥实验中失重率达到 46%, 而 PPTA - 70 共聚酯在 28 d 内即可完全降解。

致谢: 感谢中国石油化工股份有限公司北京化工研究院乔金樑教授和北京化工大学吕亚非教授对本工作的支持和指导。

参 考 文 献

- 张帅, 辛嘉英, 王冬梅. 生物可降解塑料聚 β -羟基丁酸酯的研究进展. 科技资讯, 2008, (3): 7
- Banach T E, Berti C, Colonna M, et al. New Catalysts for Poly (Butylene Terephthalate) Synthesis: 1. Titanium-Lanthanides and Titanium-Hafnium Systems. Polymer, 2001, 42(18): 7 511~7 516

- 3 Papageorgiou G Z, Vassiliou A A, Karavelidis V D, et al Novel Poly(Propylene Terephthalate-co-Succinate) Random Copolymers: Synthesis, Solid Structure, and Enzymatic Degradation Study. *Macromolecules*, 2008, **41**(5): 1 675~1 684
- 4 Soccio M, Finelli L, Lotti N, et al Poly(Propylene Isophthalate), Poly(Propylene Succinate), and Their Random Copolymers: Synthesis and Thermal Properties. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2007, **45**(3): 310~321
- 5 Gan Zhihua, Kuwabara K, Yamamoto M, et al Solid-State Structures and Thermal Properties of Aliphatic-Aromatic Poly(Butylene Adipate-co-Butylene Terephthalate) Copolyesters. *Polym Degrad Stab*, 2004, **83**(2): 289~300
- 6 Du Jie, Zheng Yubin, Xu Liang Biodegradable Liquid Crystalline Aromatic/Aliphatic Copolyesters Part I: Synthesis, Characterization, and Hydrolytic Degradation of Poly(Butylene Succinate-co-Butylene Terephthaloyldioxy Dibenzoates). *Polym Degrad Stab*, 2006, **91**(12): 3 281~3 288
- 7 Ko Chiyun, Ming Chen, Wang Huichen, et al Sequence Distribution, Crystallization and Melting Behavior of Poly(Ethylene Terephthalate-co-Trimethylene Terephthalate) Copolyesters. *Polymer*, 2005, **46**(20): 8 752~8 762
- 8 Deng Linlin, Wang Yuzhong, Yang Keke, et al A New Biodegradable Copolyester Poly(Butylenes Succinate-co-Ethylene Succinate-co-Ethylene Terephthalate). *Acta Mater*, 2004, **52**(20): 5 871~5 878
- 9 金日光, 华幼卿编. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 1996. 102
- 10 Tserki V, Matzinos P, Pavlidou E, et al Biodegradable Aliphatic Polyesters Part I. Properties and Biodegradation of Poly(Butylenes Succinate-co-Butylene Adipate). *Polym Degrad Stab*, 2006, **91**(2): 367~376
- 11 Mueller R J. Biological Degradation of Synthetic Polyesters-Enzymes as Potential Catalysts for Polyester Recycling Process. *Biochem*, 2006, **41**(10): 2 124~2 128

(编辑 赵红雁)

·最新专利文摘·

吸氧树脂、吸氧薄膜和吸氧多层结构

该专利涉及一种吸氧树脂、吸氧薄膜和吸氧多层结构, 它们在室温下有极好的吸氧性能。吸氧薄膜含有吸氧树脂, 吸氧多层结构为含有吸氧树脂的一个吸氧层。吸氧树脂中含有树脂 I、II、III、IV。其中树脂 I 的 C—H 键的解离能不大于 3 70 eV; 树脂 II 的 C—H 键的解离能为 3 70~4 20 eV; 树脂 III 的 C—H 键能形成碳自由基, 与氧的反应热最大为 41.8 J/mol; 树脂 IV 的 C—H 键也能形成碳自由基, 与氧的反应热为 41.8~91.9 J/mol。/US 20090048397 A1, 2009-02-19

乙烯聚合或共聚合的催化剂及其制备方法

该专利涉及一种乙烯聚合或共聚合的催化剂及其制备方法。该催化剂包括主催化剂组分和至少一种有机铝化合物。主催化剂组分包括镁复合物、至少一种钛化合物和至少一种有机醇化合物, 其中镁复合物由卤化镁溶解在含有有机氧化物和有机磷化合物的混合溶剂中得到。在该催化剂的制备过程中, 以烷烃化合物为助析出剂。该催化剂具有较高的活性和较好的氢调敏感性, 适用于淤浆聚合、气相流化床工艺或组合工艺, 所得聚合物的粒径均匀、粒径分布窄。/CN 101353385, 2009-01-28

一种生产低碳烯烃的方法

该专利涉及一种由石油烃生产低碳烯烃的方法。将石油烃原料在脱氢催化剂作用下, 通过脱氢反应器进行脱氢反应, 得到含有不饱和烃类化合物的石油烃物流; 再将该物流引入烯烃转化反应器, 在烯烃转化催化剂作用下进行烯烃转化反应, 得到含有 C_{2~4} 烯烃的物流; 最后引入分离工序, 进行分离。/CN 101348409, 2009-01-21

一种乙醇脱水制乙烯的催化剂及其应用

该专利涉及一种乙醇脱水制乙烯的催化剂, 以及应用该催化剂的乙醇脱水制乙烯的方法。该催化剂为氢型或金属离子负载型 ZSM-5/MCM-41 微孔介孔复合分子筛催化剂, 其中 n(SiO₂):n(Al₂O₃) = 20~400。应用该催化剂能使乙醇高效地转化为乙烯转化率大于 98%, 乙烯选择性大于 96%。/CN 101347747, 2009-01-21

一种水合树脂催化剂的装填方法

该专利涉及一种水合树脂催化剂的装填方法, 特别是丁烯水合树脂催化剂的装填方法。它的特点是在反应器中每个催化剂床层的底部装入对反应没有影响的惰性填料。与现有装填方法相比, 该装填方法能有效地降低反应器床层的压降, 避免催化剂破损, 延长催化剂的使用寿命。/CN 101347749, 2009-01-21

一种稀乙烯与苯烷基化制乙苯分子筛催化剂的制法及用途

该专利涉及一种稀乙烯与苯烷基化制乙苯的分子筛催化剂的制法及用途。该催化剂由分子筛、氧化铝和黏土组成, 其中分子筛为 MCM-22 分子筛、MCM-49 分子筛或者二者混合物。该催化剂的制备方法为: (1) 将硅铝比为 25~35 的 MCM-22 分子筛或 MCM-49 分子筛, 在一定浓度的铵盐中于 90~100 °C 下交换, 过滤洗涤, 再于 100~120 °C 下烘干; (2) 将步骤 (1) 的产物与黏结剂捏合, 挤条成型, 在 100~120 °C 下干燥, 再于流动气氛、400~550 °C 下焙烧 4~6 h; (3) 将步骤 (2) 的产物用一定浓度的铵盐和质量分数为 5%~10% 的有机酸在 90~100 °C 下处理 2~4 h, 过滤洗涤, 再于 100~120 °C 下烘干, 即得到所需催化剂。/CN 101352690, 2009-01-28