

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 31/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98125654.6

[43]公开日 2000年6月28日

[11]公开号 CN 1257753A

[22]申请日 1998.12.24 [21]申请号 98125654.6  
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号  
[72]发明人 赵晓江 刘宾元 王献红  
赵大庆 王拂松

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 曹桂珍

权利要求书2页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 稀土配合物组合催化剂的制备方法

[57]摘要

本发明属于稀土配合物组合催化剂的制备方法。

本发明提供一种稀土氧化物或其混合物和  $K_a > 1 \times 10^{-3}$  的羧酸或挥发性无机酸制备稀土配合物,再将其与烷基锌复合制备组合催化剂的方法。该催化剂在用于合成高分子量的环氧化物/二氧化碳的交替共聚物时,催化剂效率超过  $2.5 \times 10^4$  g 聚合物/mol 催化剂,且共聚物的分子量超过 20,000,二氧化碳固定率高达 40wt%,共聚物中交替结构含量超过 95%。

ISSN 1008-4274

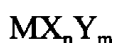
知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1、一种稀土配合物及其组合催化剂的制备方法,其特征在于:

1) 稀土配合物具有如下结构:



其中 M 为 Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Yb 的一种或两种以上的混合物;

X 为  $K_a$  值在  $10^{-3}$  以上的羧酸或磺酸, 即三氟乙酸, 三氯乙酸,  $\alpha$ -酒石酸, 邻氯苯甲酸, 苯磺酸的一种或两种以上的混合物;

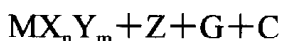
Y 为  $\text{Cl}^-$ ;

n, m 为 0—3 的正整数。

2) 制备方法如下:

稀土氧化物或其混合物采用化学法转化成氢氧化物, 再用球磨或沙磨使其与水形成粒度为 5—20 微米的浆状物。将其加入羧酸溶液或挥发性无机酸溶液中。溶液成中性后, 再加入低于 5% 浆状物的羧酸或挥发性无机酸溶液, 随后溶液加热至沸, 再冷却至室温过滤除去残渣, 滤液经减压蒸馏除水后得到稀土配合物。

3) 组合催化剂的组成如下:



其中  $\text{MX}_n\text{Y}_m$  为 2) 中合成的稀土配合物;

Z 为  $\text{MgR}_2$ ,  $\text{ZnR}_2$ ,  $\text{AlR}_3$ , R 为  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ ;

G 为乙二醇, 二缩乙二醇, 三缩乙二醇, 1,3-丙二醇, 丙三醇中的一种或几种混合物;

C 为 1,3-二氧五环, 2-甲基-1,3-二氧五环, 4,5-二甲基-2-甲基-1,3-二氧五环, 1,4-二氧六环, 4,5-二甲基-1,3-二氧五环;

4) 组合催化剂的制备方法:

在  $\text{CO}_2$  或  $\text{N}_2$  或 Ar 保护下将 Z 加入 C, 并在  $0-40^\circ\text{C}$  下缓慢加入 G, 混合物在  $40-70^\circ\text{C}$  下电磁搅拌或球磨 1—10 小时, 然后加入稀土配合物在相同条件下继续反应 0.5—5 小时, 得到稀土配合物组合催化剂。

2、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于采用异丙基锌作为主催化剂的稀土配合物组合催化剂的制备方法。

3、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于采用异丁基锌作为主催化剂的稀土配合物组合催化剂的制备方法。

4、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于采用 2-甲基-1,3-二氧五环作为助催化剂的稀土配合物组合催化剂的制备方法。

5、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于采用 4,5-二甲基-2-甲基-1,3-二氧五环作为助催化剂的稀土配合物组合催化剂的制备方法。

6、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于采用 4,5-二甲基-1,3-二氧五环作为助催化剂的稀土配合物组合催化剂的制备方法。

# 说明书

## 稀土配合物组合催化剂的制备方法

本发明属于稀土配合物组合催化剂的制备方法。

海洋、地球与大气环境中二氧化碳储量十分巨大，由它产生的温室效应已构成日益严重的环境污染。利用二氧化碳资源的一个重要方向是以它为源料合成具有某些特殊性能的有机物或直接由它合成高分子材料。但是二氧化碳是碳 1 化学中最不活泼的化合物，选择合适的催化剂高效地使其活化固定具有十分重要的意义。U.S. Pat. No. 3,585,168 采用烷基锌/含活泼氢化合物的催化剂获得了二氧化碳与环氧化合物的交替共聚物，实现了二氧化碳的活化与固定。U.S. Pat. No. 3,900,424 与 U.S. Pat. No. 3,953,383 采用类似催化剂以二氧化碳为源料直接合成了各种聚氨酯和聚醚。

U.S. Pat. No. 3,585,168 采用的二乙基锌催化剂体系的催化效率一般为 1 公斤聚合物/0.3 公斤催化剂。日本专利 JP2575199 与 JP02142824 采用卟啉金属络合物催化体系其催化效率可达到  $10^3-10^4$ g 聚合物/mol 催化剂，但催化剂比较昂贵，且所得产物的分子量偏低。中国专利申请号 89100701.6 与 91109459.8 公开了聚合物负载阴离子配位双金属催化剂体系，也可获得  $10^4$ g 聚合物/mol 催化剂的催化效率，但载体很难与生成的聚碳酸酯分离，聚合物处理成白色难度较大。Macromolecules, 24, 5305, 1991 报导磷酸酯/三异丁基铝催化体系可获得很高分子量的聚碳酸酯，但催化效率较低，且二氧化碳固定率低于 30%。Macromol., 30, 3147, 1997 报导使用三氟乙酸钪催化体系能得到较好的催化结果，催化效率可达到  $2 \times 10^4$ g 聚合物/mol 催化剂，交替共聚物含量高于 95%，但配体较贵，催化效率必须进一步提高。

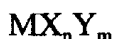
本发明的目的是提供一种稀土配合物组合催化剂的制备方法。该方法选择稀土氧化物及其混合物和  $K_a > 1 \times 10^{-3}$  的羧酸及挥发性无机酸制备稀土配合物，并将稀土配合物与金属有机物复合制备组合催化剂。

由于金属有机物催化剂对获得高交替结构聚合物有重要作用，但二氧化碳固定率较低，而稀土配合物催化剂对提高聚合物分子量有独特的作用，但不易获得交替结构聚合物。我们通过本专利的方法制备了新型稀土配合物组合催化剂。该催化剂在用于合成高分子量的环氧化物/二氧化碳共聚物时，催化剂效率超过  $2.5 \times 10^4$ g 聚合物/mol 催化

剂，且共聚物的分子量超过 20,000，二氧化碳固定率高达 40wt%，共聚物中交替结构含量超过 95%。

本发明的稀土配合物及其组合催化剂的制备方法如下：

1) 稀土配合物具有如下的结构：



其中 M 为 Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Yb 的一种或两种以上的混合物；

X 为  $K_a$  值在  $10^{-3}$  以上的羧酸或磺酸，即三氟乙酸，三氯乙酸， $\alpha$ -酒石酸，邻氯苯甲酸，苯磺酸的一种或两种以上的混合物；

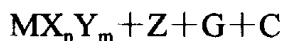
Y 为 Cl<sup>-</sup>；

n, m 为 0—3 的正整数。

稀土配合物的制备方法如下：

稀土氧化物或其混合物采用化学法转化成氢氧化物，再用球磨或沙磨使其与水形成粒度为 5—20 微米的浆状物。将其加入羧酸溶液或挥发性无机酸溶液中。溶液成中性后，再加入低于 5% 浆状物的羧酸或挥发性无机酸溶液，随后溶液加热至沸，再冷却至室温过滤除去残渣，滤液经减压蒸馏除水后得到稀土配合物。

2) 组合催化剂的组成如下：



其中  $MX_nY_m$  为 1) 中合成的稀土配合物；

Z 为  $MgR_2$ ,  $ZnR_2$ ,  $AlR_3$ , R 为  $CH_3-$ ,  $CH_3CH_2-$ ,  $CH_3CH_2CH_2-$ ,  $(CH_3)_2CH-$ ,  $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ ,  $(CH_3)_2CH_2CH_2-$ ；

G 为乙二醇，二缩乙二醇，三缩乙二醇，1,3-丙二醇，丙三醇中的一种或几种混合物；

C 为 1,3-二氧五环，2-甲基-1,3-二氧五环，4,5-二甲基-2-甲基-1,3-二氧五环，1,4-二氧六环，4,5-二甲基-1,3-二氧五环；

组合催化剂的制备方法如下：

在  $CO_2$  或  $N_2$  或 Ar 保护下将 Z 加入 C，并在 0—40°C 下缓慢加入 G，混合物在 40—70°C 下电磁搅拌或球磨 1—10 小时，然后加入稀土配合物在相同条件下继续反应 0.5—5 小时，得到稀土配合物组合催化剂。

本发明提供的实施例如下：

#### 实施例 1

将 10.0 克  $Y(OH)_3$  和 50 克水球磨 3.5 小时制成浆状物， $Y(OH)_3$  和的粒度为 8—10 微米。将此浆状物滴入含 25 克三氯乙酸/25 克水的溶液中并加热至沸，冷却到室温后过滤。滤液减压蒸馏除水后得到 30 克三氯乙酸钇稀土配合物。将 0.015mol  $ZnEt_2$  在二氧化碳保护下加入 0.326mol 二氧六环中，再在 25°C 下将 0.010mol 丙三醇滴加入其中，混合物在 60°C 下球磨 3 小时后在二氧化碳保护下加入到 0.010mol 三氯乙酸钇稀土配合物中，继续在 60°C 下反应 1.2 小时，形成组合催化剂。该催化剂用于环氧丙烷与二氧化碳共聚合，得到白色聚碳酸酯。催化剂效率达到  $3.5 \times 10^4$  g 聚合物/mol 催化剂。

#### 实施例 2

将 20 克氧化钕/氧化钇混合物用 10% 盐酸溶解，用 5% NaOH 溶液滴至中性，过滤，沉淀物用去离子水洗至无氯离子后再与 180 克水球磨 4 小时形成浆状物，氢氧化物的粒度为 8—12 微米。在搅拌下将其滴入含 120 克苯磺酸/120 克水的溶液中，加热至沸后冷却至室温后过滤。滤液减压蒸馏除水后得到 42 克苯磺酸钇/苯磺酸钕的稀土配合物。将 0.015mol 异丙基锌/0.005mol 二乙基镁在二氧化碳保护下加入 0.326mol 的 1,3-二氧五环中，再在 25°C 下将 0.010mol 1,3-丙二醇滴加入其中，混合物在 70°C 下球磨 2 小时后在二氧化碳保护下加入到 0.010mol 苯磺酸钇/苯磺酸钕中，继续在 70°C 下反应 1 小时，形成组合催化剂。该催化剂用于环氧乙烷与二氧化碳共聚合，也得到白色聚碳酸酯。催化剂效率达到  $1.2 \times 10^3$  g 聚合物/mol 催化剂。

#### 实施例 3

将 20 克氧化铈/氧化钇用 10% 盐酸溶解，用 5% NaOH 溶液滴至中性，过滤，沉淀物用去离子水洗至无氯离子后再与 180 克水球磨 4 小时形成浆状物，氢氧化物的粒度为 8—10 微米。在搅拌下将其滴入含 160 克邻氯苯甲酸/160 克水的溶液中，加热至沸，冷却至室温后过滤。滤液减压蒸馏除水后得到 53 克邻氯苯甲酸铈/钇稀土配合物。将 0.015mol 丁基锌在二氧化碳保护下加入 0.326mol 2-甲基-1,3-二氧五环中，再在 25°C 下将 0.010mol 二缩乙二醇滴加入其中，混合物在 70°C 下球磨

2 小时后在二氧化碳保护下加入到 0.010mol 邻氯苯甲酸铈/钐稀土配合物中，继续在 70°C 下反应 1 小时，形成组合催化剂。该催化剂用于氧化苯乙烯与二氧化碳共聚合，也得到白色聚碳酸酯。催化剂效率达到  $1.2 \times 10^2 \text{g 聚合物/mol 催化剂}$ 。

#### 实施例 4

将 20 克氧化铈/氧化钐用 10% 盐酸溶解，用 5% NaOH 溶液滴至中性，过滤，沉淀物用去离子水洗至无氯离子后再与 180 克水球磨 4 小时形成浆状物，氢氧化物的粒度为 8—13 微米。在搅拌下将其滴入含 120 克三氟乙酸/120 克水的溶液中，加热至沸，冷却至室温后过滤。滤液减压蒸馏除水后得到 44 克三氟乙酸铈/钐稀土配合物。将 0.015mol 丙基锌在二氧化碳保护下加入 0.326mol 4,5-二甲基-2-甲基-1,3-二氧五环中，再在 25°C 下将 0.010mol 乙二醇滴加入其中，混合物在 55°C 下球磨 2 小时后在氮气保护下加入到 0.010mol 三氟乙酸铈/钐稀土配合物中，继续在 55°C 下反应 1 小时，形成组合催化剂。该催化剂用于环氧丙烷与二氧化碳共聚合，得到白色聚碳酸酯。催化剂效率达到  $1.2 \times 10^4 \text{g 聚合物/mol 催化剂}$ 。

#### 实施例 5

将 20 克氧化镧/氧化钪用 10% 盐酸溶解，用 5% NaOH 溶液滴至中性，过滤，沉淀物用去离子水洗至无氯离子后再与 180 克水球磨 4 小时形成浆状物，氢氧化物的粒度为 8—10 微米。在搅拌下将其滴入含 160 克酒石酸/160 克水的溶液中，加热至沸，冷却至室温后过滤。滤液减压蒸馏除水后得到 46 克酒石酸镧/钪稀土配合物。将 0.015mol 二乙基锌/0.005mol 三乙基铝在氩气保护下加入 0.326mol 4,5-二甲基-1,3-二氧五环中，再在 25°C 下将 0.010mol 三缩乙二醇滴加入其中，混合物在 60°C 下球磨 2 小时后在二氧化碳保护下加入到 0.010mol 酒石酸镧/钪稀土配合物中，继续在 60°C 下反应 1 小时，形成组合催化剂。该催化剂用于环氧丙烷与二氧化碳共聚合，也得到白色聚碳酸酯。催化剂效率达到  $1.2 \times 10^3 \text{g 聚合物/mol 催化剂}$ 。