



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109400867 B

(45) 授权公告日 2021.01.15

(21) 申请号 201811206260.9

CN 204865845 U, 2015.12.16

(22) 申请日 2018.10.17

US 2009326283 A1, 2009.12.31

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 项睿

申请公布号 CN 109400867 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区天山路17号

(72) 发明人 陈迎来 叶建初 张坤 徐丹

张宏科 华卫琦

(51) Int. Cl.

C08G 65/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 203591787 U, 2014.05.14

CN 106622091 A, 2017.05.10

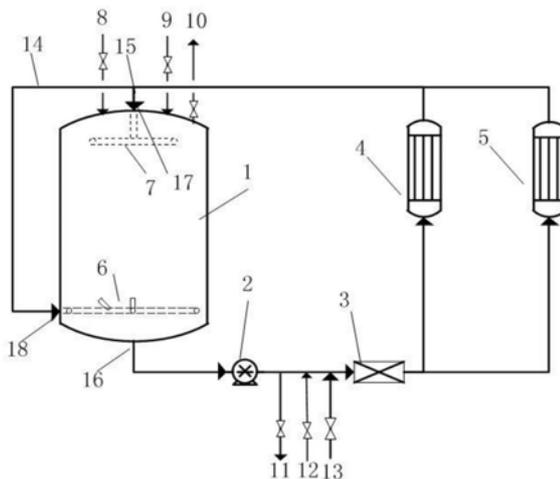
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种制备聚醚多元醇的反应系统和方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备聚醚多元醇的反应系统和方法。反应系统包括反应釜主体和静态混合器，反应釜内安装釜顶分布器和釜底液相喷射混合器，优选静态混合器内表面喷涂掺混1-1000ppm氧化铈的蒙乃尔合金。本发明通过控制反应过程中釜顶分布器和釜底液相喷射混合器的流量比例，增强气液混合效果、提高杂质脱除效率、加快反应速率，解决目前碱催化合成聚醚多元醇存在的反应周期长、原料转化率低，产品中残留小分子物质多、不饱和度高、分子量分布宽的问题，并提高生产安全性。



1. 一种制备聚醚多元醇的方法,包括以下步骤:在反应系统中,

(1) 从起始剂进料口(8)注入起始剂,从催化剂进料口(9)注入催化剂;

(2) 惰性气体置换反应系统;

(3) 开启外循环泵(2),通过釜顶外循环管路(15)进行循环,经加热换热器(4)进行加热,加热过程中继续从氮气进料口(12)通入氮气,从真空出气口(10)抽真空,进行脱水;

(4) 停止通入氮气和抽真空,保持加热,反应釜内液相温度达到100-150℃时开始从环氧单体进料口(13)通入环氧单体进行反应,通过控制环氧单体流量使反应釜表压稳定在0.1-0.5MPa,并通过自动控制物料经过加热换热器(4)和冷却器(5)的流量使反应釜内液相温度控制在100-150℃;

(5) 反应釜内液位没过釜底液相喷射混合器(6)的喷嘴的顶端时,开启釜底外循环管路(14),控制经过釜顶外循环管路(15)和釜底外循环管路(14)的流量比例;所述流量比例为1:(L-a),其中L为反应釜内百分液位的100倍,a为所述釜底液相喷射混合器(6)的喷嘴高度,a为1-10;

(6) 环氧单体进料完成后,继续循环反应老化0.5-2h,使未反应单体充分反应;

(7) 老化完成后,从氮气进料口(12)通入氮气,从真空出气口(10)抽真空,继续循环10-60min,脱除轻组分;

(8) 后处理;

所述反应系统,包括:

反应釜主体(1),包括釜顶循环进料口(17)、釜底循环进料口(18)、起始剂进料口(8)、催化剂进料口(9)、真空出气口(10)、釜底出料口(16),反应器内部安装釜顶分布器(7)和釜底液相喷射混合器(6),釜顶循环进料口(17)连接釜顶分布器(7),釜底循环进料口(18)连接釜底液相喷射混合器(6);

外循环泵(2),外循环泵(2)的入口与釜底出料口(16)相连;

静态混合器(3),静态混合器(3)的入口与外循环泵(2)的出口相连;

加热换热器(4)和冷却器(5),加热换热器(4)和冷却器(5)并联,静态混合器(3)的出口连接加热换热器(4)和冷却器(5)的并联入口,加热换热器(4)和冷却器(5)的并联出口与釜顶循环进料口(17)、釜底循环进料口(18)分别连接;

出料口(11)、氮气进料口(12)和环氧单体进料口(13),出料口(11)、氮气进料口(12)和环氧单体进料口(13)位于外循环泵(2)和静态混合器(3)之间,出料口(11)与外循环泵(2)的出口相邻,环氧单体进料口(13)与静态混合器(3)的入口相邻,氮气进料口(12)位于出料口(11)和环氧单体进料口(13)之间;

从加热换热器(4)和冷却器(5)的并联出口起始,到釜顶循环进料口(17),安装釜顶外循环管路(15);

从加热换热器(4)和冷却器(5)的并联出口起始,到釜底循环进料口(18),安装釜底外循环管路(14);

所述静态混合器(3)内表面喷涂掺混1-1000ppm氧化铈的蒙乃尔合金。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述釜顶分布器(7)有1/5-1/10的开孔向上。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述釜顶分布器(7)有1/7-1/9的开孔向

上。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述釜底液相喷射混合器(6)是设置2-5个喷嘴的环形圆管。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述釜底液相喷射混合器(6)是设置3个喷嘴的环形圆管。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述釜底液相喷射混合器(6)的喷嘴高度为a,a为5-9。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述设置3个喷嘴均连接在环形圆管上,其中喷嘴1#和喷嘴2#位于环形圆管任意直径的两端点,沿釜壁竖直向上喷射,喷嘴3#入口与喷嘴2#入口的圆心角 θ 为5-30度;喷嘴3#沿釜壁呈螺带状斜向上喷射,喷嘴3#入口与出口的圆心角 ϕ 为20-180度。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述圆心角 θ 为10-20度;所述圆心角 ϕ 为30-90度。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 从起始剂进料口(8)注入起始剂,从催化剂进料口(9)注入催化剂;

(2) 惰性气体置换反应系统;

(3) 开启外循环泵(2),通过釜顶外循环管路(15)进行循环,经加热换热器(4)进行加热,加热过程中继续从氮气进料口(12)通入氮气,从真空出气口(10)抽真空,进行脱水;

(4) 停止通入氮气和抽真空,保持加热,反应釜内液相温度达到110-130°C时开始从环氧单体进料口(13)通入环氧单体进行反应,通过控制环氧单体流量使反应釜表压稳定在0.2-0.3MPa,并通过自动控制物料经过加热换热器(4)和冷却器(5)的流量使反应釜内液相温度控制在110-130°C;

(5) 反应釜内液位没过釜底液相喷射混合器(6)的喷嘴的顶端时,开启釜底外循环管路(14),控制经过釜顶外循环管路(15)和釜底外循环管路(14)的流量比例;

(6) 环氧单体进料完成后,继续循环反应老化0.5-1h,使未反应单体充分反应;

(7) 老化完成后,从氮气进料口(12)通入氮气,从真空出气口(10)抽真空,继续循环25-35min,脱除轻组分;

(8) 后处理。

10. 根据权利要求1或9所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中起始剂选自甘油、丙二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷及其各自与环氧丙烷的预聚体中的一种或多种。

11. 根据权利要求1或9所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中催化剂为氢氧化钾和/或氢氧化钠,催化剂用量为步骤(7)产物总质量的0.1-0.7%。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,所述催化剂用量为步骤(7)产物总质量的0.2-0.4%。

一种制备聚醚多元醇的反应系统和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备聚醚多元醇的反应系统和制备方法,尤其涉及碱催化工艺合成聚醚多元醇的反应系统和制备方法。

技术背景

[0002] 聚醚多元醇是一种重要的化工原料,广泛应用于印染、合成革、涂料、聚氨酯和非离子表面活性剂等领域。尤其是在聚氨酯行业,随着人们对聚氨酯制品性能要求的不断提高,市场对于聚醚多元醇性能的要求也越来越高。且随着原料环氧丙烷与聚醚多元醇价格差距的不断缩小和环保要求的不断提高,合成聚醚多元醇所要求的环氧丙(乙)烷转化率也越来越高。

[0003] 低不饱和度窄分子量分布聚醚多元醇的性能要明显优于普通聚醚多元醇,在聚氨酯配方中其自身用量可以大大减少且可以减少MDI或TDI的用量,不但提高制品的性能还降低成本,因此具有较高的竞争力。聚醚多元醇工业化生产多采用碱类或DMC催化剂。其中碱催化工艺由于设备、流程简单,目前国内大多数厂家还都在采用。但碱催化工艺也存在一些缺点:反应周期长影响产能、碱也可以催化环氧丙烷异构化副反应影响产品质量等。虽然碱催化工艺具有这些缺点,但由于成本低、易操作,目前国内外仍有较多厂家使用此工艺。

[0004] 专利CN1028533C、CN201841006U、CN103739838A、CN106622091A等都公开了一种聚醚多元醇反应系统或制备方法,但都存在设备结构复杂制作成本较高或生产工艺复杂较难稳定控制等问题,限制了在实际生产中的推广应用。

[0005] 专利CN1028533C中公开的第三代Press聚合反应系统通过起始剂预制备釜、气液接触反应器、釜式接受器和两级循环的配合,使产品分子量较窄、副产物含量低。但其反应系统较复杂,由三个釜或罐、5个换热器和4台泵组成。

[0006] 专利CN201841006U在第三代Press聚合反应器的基础上进行了优化,解决了由于物料流淌距离较长,引起的反应热不能被及时移走,容易超温的问题;和由于是双循环,反应物料返混严重,导致产品分子量分布变宽的问题。但其反应所需的气液接触面积小,反应速率较慢。

[0007] 专利CN103739838A公开了一种外循环喷雾式反应器制备聚醚多元醇,反应器底部为锥形,设备制造困难、成本高,且发生异常时承压能力弱,另外液相只依靠外循环混合,混合效果差,会导致分子量分布偏高。

[0008] 专利CN106622091A公开了一种多级循环对称喷射式环氧化合物聚合反应系统及方法,由于有多级循环可以使分子量分布更窄,但一级文丘里喷嘴只有在液位没过喷嘴下端时才能起到较理想的作用,且反应器内设置了上下两级喷嘴,如果都能起到理想效果所需的起始剂量就较大,无法一次性生产高分子量产品。

[0009] 因此需要通过开发一种简单有效的反应系统和制备方法来解决碱催化工艺的这些问题,提高产品性能、降低成本及提高市场竞争力。另外随着生产安全要求的不断提高,从设备工艺角度出发提高聚醚生产的安全性也具有重要意义。

发明内容

[0010] 本发明的目的是解决碱催化合成聚醚多元醇存在的反应周期长、原料转化率低，产品中残留小分子物质多、不饱和度高、分子量分布宽等问题，提供一种聚醚多元醇的反应系统和制备方法。该反应系统具有混合传质效果好、脱除小分子物质能力强、反应时间短、反应转化率高、安全性高的特点，该制备方法具有所得产品不饱和度低、分子量分布窄、VOC低的特点。

[0011] 为达到以上目的，本发明采用如下技术方案实现。

[0012] 一种聚醚多元醇的反应系统，包括：

[0013] 反应釜主体1，包括釜顶循环进料口17、釜底循环进料口18、起始剂进料口8、催化剂进料口9、真空出气口10、釜底出料口16，反应器内部安装釜顶分布器7和釜底液相喷射混合器6，釜顶循环进料口17连接釜顶分布器7，釜底循环进料口18连接釜底液相喷射混合器6；

[0014] 外循环泵2，外循环泵2的入口与釜底出料口16相连；

[0015] 静态混合器3，静态混合器3的入口与外循环泵2的出口相连；

[0016] 加热换热器4和冷却器5，加热换热器4和冷却器5并联，静态混合器3的出口连接加热换热器4和冷却器5的并联入口，加热换热器4和冷却器5的并联出口与釜顶循环进料口17、釜底循环进料口18分别连接；

[0017] 出料口11、氮气进料口12和环氧单体进料口13，出料口11、氮气进料口12和环氧单体进料口13位于外循环泵2和静态混合器3之间，出料口11与外循环泵2的出口相邻，环氧单体进料口13与静态混合器3的入口相邻，氮气进料口12位于出料口11和环氧单体进料口13之间。

[0018] 从加热换热器4和冷却器5的并联出口起始，到釜顶循环进料口17，安装釜顶外循环管路15。

[0019] 从加热换热器4和冷却器5的并联出口起始，到釜底循环进料口18，安装釜底外循环管路14。

[0020] 优选的，所述静态混合器3内表面喷涂掺混1-1000ppm氧化铈的蒙乃尔合金。本发明所述的内表面喷涂掺混1-1000ppm氧化铈的蒙乃尔合金的方法为本领域公知的方法。

[0021] 所述釜顶分布器7选择本领域公知的管式分布器。做为一个优选的方案，釜顶分布器可以有1/5-1/10开孔向上，优选1/7-1/9，避免反应釜顶部空间出现气相死区。

[0022] 所述釜底液相喷射混合器6是在环形圆管上设置2-5个喷嘴，优选3个喷嘴。部分喷嘴沿釜壁竖直向上喷射起到推进式搅拌器的效果，部分喷嘴沿釜壁呈螺带状斜向上喷射起到螺带式搅拌器的效果，所有喷嘴高度一致，均为a，以百分液位的100倍计，a取1-10，优选5-9。釜底液相喷射混合器6可以综合两种形式搅拌器的优点，极大程度减小粘滞底层厚度，使液相充分混合窄化分子量分布，并可以延长单体在液相中的停留时间、提高转化率。以3个喷嘴为例，均连接在环形圆管上，其中喷嘴1#和喷嘴2#位于环形圆管任意直径的两端点，沿釜壁竖直向上喷射，喷嘴3#入口与喷嘴2#入口圆心角 θ 为5-30度，优选10-20度，喷嘴3#沿釜壁呈螺带状斜向上喷射，喷嘴3#入口与出口在俯视图上投影的圆心角 φ 为20-180度，优选30-90度。

[0023] 一种使用本发明所述的反应系统制备聚醚多元醇的制备方法，包括以下步骤：

[0024] (1) 从起始剂进料口8注入起始剂,从催化剂进料口9注入催化剂;

[0025] (2) 惰性气体置换反应系统;

[0026] (3) 开启外循环泵2,通过釜顶外循环管路15进行循环,经加热换热器4进行加热,加热过程中继续从氮气进料口12通入氮气,从真空出气口10抽真空,进行脱水;

[0027] (4) 停止通入氮气和抽真空,保持加热,反应釜内液相温度达到100-150℃,优选110-130℃时开始从环氧单体进料口13通入环氧单体进行反应,通过控制环氧单体流量使反应釜表压稳定在0.1-0.5MPa,优选0.2-0.3MPa,并通过自动控制物料经过加热换热器4和冷却器5的流量使反应釜内液相温度控制在100-150℃,优选110-130℃;

[0028] (5) 反应釜内液位没过釜底液相喷射混合器6的喷嘴的顶端时,开启釜底外循环管路14,控制经过釜顶外循环管路15和釜底外循环管路14的流量比例;

[0029] (6) 环氧单体进料完成后,继续循环反应老化0.5-2h;优选0.5-1h,使未反应单体充分反应;

[0030] (7) 老化完成后,从氮气进料口12通入氮气,从真空出气口10抽真空,继续循环10-60min,优选25-35min,脱除轻组分;

[0031] (8) 后处理。

[0032] 本发明所述步骤(1)中起始剂为能够用于制备聚醚多元醇的本领域公知的起始剂,包括但不限于甘油、丙二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷等小分子多元醇,或甘油、丙二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷等小分子多元醇与环氧丙烷的预聚体;进一步地,所述甘油、丙二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷等小分子多元醇与环氧丙烷的预聚体亦是按照本发明所述反应系统和制备方法制备。

[0033] 本发明所述步骤(1)中催化剂为氢氧化钾和/或氢氧化钠等碱金属催化剂的固体或水溶液。催化剂用量为步骤(7)反应后总质量的0.1-0.7%,优选0.2-0.4%。

[0034] 本发明所述步骤(2)中,在使用所述的反应系统制备聚醚多元醇之前,将反应系统进行惰性气体置换,以将反应系统中的空气置换为惰性气体。置换操作可以以本领域公知的任意方式进行。优选的置换操作在本发明所述步骤(1)之后进行,从氮气进料口12通入氮气至正压,然后从真空出气口10抽真空至负压,置换若干次,以达到惰性气体置换的目的。

[0035] 本发明所述步骤(3)中,所述脱水操作的目的是在相对低的温度下、较短时间内使体系内水含量达到较低水平,以减少副反应的发生、提高聚醚质量;外循环泵2每小时循环量为步骤(7)反应后液相总体积的5-15倍,优选9-12倍;脱水过程反应釜内液相温度为90-120℃,优选95-105℃;脱水时间为20-50min,优选25-35min;脱水后,反应釜内液相水含量控制0-1000ppm,优选50-100ppm。

[0036] 本发明所述步骤(4)中,通过控制反应温度和压力,提高反应速率,并控制副反应速率及反应失控飞温风险。

[0037] 本发明所述步骤(4)中的环氧单体可以是本领域公知的制备聚醚多元醇的环氧化合物,包括但不限于环氧乙烷、环氧丙烷等。

[0038] 本发明所述步骤(4)中,环氧单体流量为500-3000kg/m³·h,优选600-1000kg/m³·h。

[0039] 本发明所述步骤(4)中,所述自动控制可以使用本领域公知的设备和/或方法进行控制。

[0040] 本发明所述步骤(5)中,优选通过自动控制调节经过釜顶外循环管路15和釜底外循环管路14的流量比例,所述流量比例为1:(L-a),其中L为反应釜内百分液位的100倍,即L取0-100;a为釜底液相喷射混合器6的喷嘴的高度。反应初期釜内液相体积小,气相空间有较大未反应环氧单体,因此将大部分液体通过釜顶外循环管路循环,经过釜顶分布器喷淋后与气相空间中的环氧单体反应;反应后期液相体积增多,大部分液体从釜底循环管路循环,增加环氧单体在液相中停留时间,加快了反应速率,提高了环氧单体转化率,缩短了聚醚生产周期并窄化分子量分布。

[0041] 本发明所述步骤(8)中,所述后处理可以使用本领域公知的方法,包括但不限于中和等步骤。

[0042] 本发明所述的静态混合器内部喷涂的的氧化铈起到了意料不到的助催化作用,与碱催化剂协同促进,极大地提高了反应速率。

[0043] 本发明产生的有益效果是,本发明中采用静态混合器和高效分布器使步骤(3)物料中水分、步骤(7)物料中轻组分向气相的扩散速率大大加快,提高脱除效率并减少副反应发生;本发明中采用静态混合器使环氧单体与起始剂充分混合,提高反应速率并窄化分子量分布,且内喷涂中掺混的氧化铈起到了意料不到的助催化作用,极大的提高了反应速率、缩短了聚醚的反应周期;本发明中釜顶分布器优选有1/5-1/10开孔向上,避免出现气相死区,增加环氧单体转化率;本发明中釜底液相喷射混合器设有2-5个喷嘴,使环氧单体在液相中的停留时间延长提高转化率,并使液相充分混合窄化分子量分布;本发明中通过对釜顶和釜底外循环流量的自动控制,提高了气液接触面积,提高了反应速率和转化率,窄化了聚醚产品分子量分布,降低产品不饱和度;本发明中没有搅拌动设备,且气相空间中环氧单体浓度低,大大降低了安全风险。

[0044] 本发明所述的压力是相对压力。

附图说明

[0045] 图1为本发明优选的设备及工艺流程图;

[0046] 其中,1、反应釜主体;2、外循环泵;3、静态混合器;4、加热换热器;5、冷却器;6、釜底液相喷射混合器;7、釜顶分布器;8、起始剂进料口;9、催化剂进料口;10、真空出气口;11、出料口;12、氮气进料口;13、环氧单体进料口;14、釜底外循环管路;15、釜顶外循环管路;16、釜底出料口;17、釜顶循环进料口;18、釜底循环进料口;

[0047] 图2为本发明优选的釜底液相喷射混合器主视图;

[0048] 图3为本发明优选的釜底液相喷射混合器右视图;

[0049] 图4为本发明优选的釜底液相喷射混合器俯视图;其中, θ 为喷嘴3#入口与喷嘴2#入口形成的圆心角; Φ 为喷嘴3#入口与出口在俯视图上投影的圆心角。

具体实施方式

[0050] 采用图1所示的聚醚多元醇的反应系统,包括:

[0051] 反应釜,包括釜顶循环进料口17、釜底循环进料口18、起始剂进料口8、催化剂进料口9、真空出气口10、釜底出料口16,釜顶循环进料口17连接釜顶分布器7(釜顶分布器7有1/8开孔向上),釜底循环进料口18连接釜底液相喷射混合器6;

[0052] 外循环泵2,外循环泵2入口与釜底出料口16相连;

[0053] 静态混合器3,静态混合器3入口与外循环泵2出口相连;

[0054] 加热换热器4和冷却器5,加热换热器4和冷却器5并联,并联入口与静态混合器3出口相连,并联出口与釜顶循环进料口17和釜底循环进料口18分别相连。

[0055] 釜底液相喷射混合器6如图2、图3、图4所示,设有3个喷嘴,均连接在环形圆管上,其中喷嘴1#和喷嘴2#位于环形圆管任意直径的两端点,沿釜壁竖直向上喷射起到推进式搅拌器的效果,喷嘴3#沿釜壁呈螺带状斜向上喷射起到螺带式搅拌器的效果。

[0056] 对比例1

[0057] 反应釜容积为8L,所选静态混合器内部喷涂没有掺混氧化铈的蒙乃尔600,釜底液相喷射混合器喷嘴的高度 $a=6$, $\varphi=60$ 度, $\theta=20$ 度。

[0058] (1) 从起始剂进料口8和催化剂进料口9分别注入反应釜197g甘油和30g49wt%的氢氧化钾水溶液;

[0059] (2) 关闭进料阀门,从氮气进料口12通入氮气至0.2MPa,然后从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,置换3次;

[0060] (3) 置换完成后,开启外循环泵2,开始通过釜顶外循环管路15进行循环,外循环泵2的流量为80L/h,经加热换热器4进行加热,加热过程中继续从氮气进料口12通入氮气70mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.09MPa,温度升至110℃后维持40min,使反应体系中水分降至90ppm;

[0061] (4) 停止通入氮气和抽真空,保持加热温度到115℃时开始从环氧单体进料口13通入37g/min环氧丙烷和环氧乙烷(质量比92:8),压力稳定在0.23MPa,并通过自动控制调节物料经过加热换热器4和冷却器5的流量使温度稳定在115℃;

[0062] (5) 当液位达到6%后,开启釜底外循环管路14,并通过自动控制经过釜顶外循环管路15和釜底外循环管路14的流量比例为1:(L-6);

[0063] (6) 环氧丙烷和环氧乙烷进料6.663kg后停止进料,继续循环反应老化0.5h;

[0064] (7) 老化完成后停止加热,从氮气进料口12通入氮气70mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.08,继续循环25min,脱除轻组分,得到7.1L聚醚;

[0065] (8) 反应完成后按照行业通用的方法进行中和等后处理。使用85%的磷酸水溶液中和至pH为6.1,然后用硅酸镁吸附处理得到聚醚产品;

[0066] 得到的聚醚数均分子量为3027,羟基值55.5mgKOH/g,不饱和度为0.019mol/kg,聚合物分散性指数为1.029。

[0067] 对比例2

[0068] 反应釜容积为8L,所选反应釜釜底没有设置釜底液相喷射混合器,物料从釜底循环进料口18直接进入釜内。所选静态混合器内部喷涂掺混400ppm氧化铈的蒙乃尔600。

[0069] (1) 从起始剂进料口8和催化剂进料口9分别注入反应釜197g甘油和30g49wt%的氢氧化钾水溶液;

[0070] (2) 关闭进料阀门,从氮气进料口12通入氮气至0.2MPa,然后从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,置换3次;

[0071] (3) 置换完成后,开启外循环泵2,开始通过釜顶外循环管路15进行循环,外循环泵2的流量为80L/h,经加热换热器4进行加热,加热过程中继续从氮气进料口12通入氮气

70mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.09MPa,温度升至110℃后维持40min,使反应体系中水分降至72ppm;

[0072] (4) 停止通入氮气和抽真空,保持加热温度到115℃时开始从环氧单体进料口13通入80g/min环氧丙烷和环氧乙烷(质量比92:8),压力稳定在0.23MPa,并通过自动控制调节物料经过加热换热器4和冷却器5的流量使温度稳定在115℃;

[0073] (5) 当液位达到6%后,开启釜底外循环管路14,并通过自动控制经过釜顶外循环管路15和釜底外循环管路14的流量比例为1:(L-6);

[0074] (6) 环氧丙烷和环氧乙烷进料6.663kg后停止进料,继续循环反应老化0.5h;

[0075] (7) 老化完成后停止加热,从氮气进料口12通入氮气70mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,继续循环25min,脱除轻组分,得到7.1L聚醚;

[0076] (8) 反应完成后按照行业通用的方法进行中和等后处理。使用85%的磷酸水溶液中和至pH为6.1,然后用硅酸镁吸附处理得到聚醚产品;

[0077] 得到的聚醚数均分子量为3070,羟基值54.8mgKOH/g,不饱和度为0.021mol/kg,聚合物分散性指数为1.065。

[0078] 对比例3

[0079] 反应釜容积为8L,所选静态混合器内部喷涂掺混400ppm氧化铈的蒙乃尔600,釜底液相喷射混合器喷嘴的高度 $a=6$, $\varphi=60$ 度, $\theta=20$ 度。

[0080] (1) 从起始剂进料口8和催化剂进料口9分别注入反应釜197g甘油和30g49wt%的氢氧化钾水溶液;

[0081] (2) 关闭进料阀门,从氮气进料口12通入氮气至0.2MPa,然后从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,置换3次;

[0082] (3) 置换完成后,开启外循环泵2,开始通过外循环管路15进行循环,外循环泵2的流量为80L/h,经加热换热器4进行加热,加热过程中继续从氮气进料口12通入氮气70mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.09MPa,温度升至110℃后维持40min,使反应体系中水分降至60ppm;

[0083] (4) 停止通入氮气和抽真空,保持加热温度到115℃时开始从环氧单体进料口13通入80g/min环氧丙烷和环氧乙烷(质量比92:8),压力稳定在0.25MPa,并通过自动控制调节物料经过加热换热器4和冷却器5的流量使温度稳定在115℃;

[0084] (5) 当液位达到6%后,开启釜底外循环管路14,经过釜顶和釜底外循环的流量比例设定为1:1;

[0085] (6) 环氧丙烷和环氧乙烷进料6.663kg后停止进料,继续循环反应老化0.5h;

[0086] (7) 老化完成后停止加热,从氮气进料口12通入氮气70mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,继续循环25min,脱除轻组分,得到7.1L聚醚;

[0087] (8) 反应完成后按照行业通用的方法进行中和等后处理。使用85%的磷酸水溶液中和至pH为6.1,然后用硅酸镁吸附处理得到聚醚产品;

[0088] 得到的聚醚数均分子量为3075,羟基值54.7mgKOH/g,不饱和度为0.019mol/kg,聚合物分散性指数为1.037。

[0089] 实施例1

[0090] 反应釜容积为8L,所选静态混合器内部喷涂掺混400ppm氧化铈的蒙乃尔600,釜底

液相喷射混合器喷嘴的高度 $a=9$, $\varphi=80$ 度, $\theta=15$ 度。

[0091] (1) 从起始剂进料口8和催化剂进料口9分别注入反应釜197g甘油和30g49wt%的氢氧化钾水溶液;

[0092] (2) 关闭进料阀门,从氮气进料口12通入氮气至0.2MPa,然后从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,置换3次;

[0093] (3) 置换完成后,开启外循环泵2,开始通过釜顶外循环管路15进行循环,外循环泵2的流量为75L/h,经加热换热器4进行加热,加热过程中继续从氮气进料口12通入氮气50mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,温度升至100℃后维持25min,使反应体系中水分降至96ppm;

[0094] (4) 停止通入氮气和抽真空,保持加热温度到110℃时开始从环氧单体进料口13通入80g/min环氧丙烷和环氧乙烷(质量比92:8),压力稳定在0.28MPa,并通过自动控制调节物料经过加热换热器4和冷却器5的流量使温度稳定在110℃;

[0095] (5) 当液位达到9%后,开启釜底外循环管路14,并通过自动控制经过釜顶外循环管路15和釜底外循环管路14的流量比例为1:(L-6);

[0096] (6) 环氧丙烷和环氧乙烷进料6.663kg后停止进料,继续循环反应老化1h;

[0097] (7) 老化完成后停止加热,从氮气进料口12通入氮气50mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,继续循环20min,脱除轻组分,得到7.1L聚醚;

[0098] (8) 反应完成后按照行业通用的方法进行中和等后处理。使用85%的磷酸水溶液中和至pH为6.1,然后用硅酸镁吸附处理得到聚醚产品;

[0099] 得到的聚醚数均分子量为3083,羟基值54.6mgKOH/g,不饱和度为0.018mol/kg,聚合物分散性指数为1.025。

[0100] 实施例2

[0101] 反应釜容积为8L,所选静态混合器内部喷涂掺混400ppm氧化铈的蒙乃尔600,釜底液相喷射混合器喷嘴的高度 $a=6$, $\varphi=60$ 度, $\theta=20$ 度。

[0102] (1) 从起始剂进料口8和催化剂进料口9分别注入反应釜197g甘油和30g49wt%的氢氧化钾水溶液;

[0103] (2) 关闭进料阀门,从氮气进料口12通入氮气至0.2MPa,然后从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,置换3次;

[0104] (3) 置换完成后,开启外循环泵2,开始通过釜顶外循环管路15进行循环,外循环泵2的流量为80L/h,经加热换热器4进行加热,加热过程中继续从氮气进料口12通入氮气70mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.09MPa,温度升至110℃后维持40min,使反应体系中水分降至63ppm;

[0105] (4) 停止通入氮气和抽真空,保持加热温度到115℃时开始从环氧单体进料口13通入80g/min环氧丙烷和环氧乙烷(质量比92:8),压力稳定在0.23MPa,并通过自动控制调节物料经过加热换热器4和冷却器5的流量使温度稳定在115℃;

[0106] (5) 当液位达到6%后,开启釜底外循环管路14,并通过自动控制经过釜顶外循环管路15和釜底外循环管路14的流量比例为1:(L-6);

[0107] (6) 环氧丙烷和环氧乙烷进料6.663kg后停止进料,继续循环反应老化0.5h;

[0108] (7) 老化完成后停止加热,从氮气进料口12通入氮气70mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,继续循环25min,脱除轻组分,得到7.1L聚醚;

[0109] (8) 反应完成后按照行业通用的方法进行中和等后处理。使用85%的磷酸水溶液中和至pH为6.1,然后用硅酸镁吸附处理得到聚醚产品;

[0110] 得到的聚醚数均分子量为3096,羟基值54.3mgKOH/g,不饱和度为0.011mol/kg,聚合物分散性指数为1.023。

[0111] 实施例3

[0112] 反应釜容积为8L,所选静态混合器内部喷涂掺混800ppm氧化铈的蒙乃尔600,釜底液相喷射混合器喷嘴的高度 $a=7$, $\varphi=60$ 度, $\theta=10$ 度。

[0113] (1) 从起始剂进料口8和催化剂进料口9分别注入反应釜197g甘油和30g49wt%的氢氧化钾水溶液;

[0114] (2) 关闭进料阀门,从氮气进料口12通入氮气至0.2MPa,然后从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,置换3次;

[0115] (3) 置换完成后,开启外循环泵2,开始通过釜顶外循环管路15进行循环,外循环泵2的流量为68L/h,经加热换热器4进行加热,加热过程中继续从氮气进料口12通入氮气30mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,温度升至100℃后维持20min,使反应体系中水分降至100ppm;

[0116] (4) 停止通入氮气和抽真空,保持加热温度到120℃时开始从环氧单体进料口13通入100g/min环氧丙烷和环氧乙烷(质量比92:8),压力稳定在0.26MPa,并通过自动控制调节物料经过加热换热器4和冷却器5的流量使温度稳定在120℃;

[0117] (5) 当液位达到7%后,开启釜底外循环管路14,并通过自动控制经过釜顶外循环管路15和釜底外循环管路14的流量比例为1:(L-6);

[0118] (6) 环氧丙烷和环氧乙烷进料6.663kg后停止进料,继续循环反应老化0.5h;

[0119] (7) 老化完成后停止加热,从氮气进料口12通入氮气70mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,继续循环15min,脱除轻组分,得到7.1L聚醚;

[0120] (8) 反应完成后按照行业通用的方法进行中和等后处理。使用85%的磷酸水溶液中和至pH为6.1,然后用硅酸镁吸附处理得到聚醚产品;

[0121] 得到的聚醚数均分子量为3122,羟基值53.9mgKOH/g,不饱和度为0.018mol/kg,聚合物分散性指数为1.023。

[0122] 实施例4

[0123] 反应釜容积为8L,所选静态混合器内部喷涂掺混300ppm氧化铈的蒙乃尔600,釜底液相喷射混合器喷嘴的高度 $a=6$, $\varphi=40$ 度, $\theta=20$ 度。

[0124] (1) 从起始剂进料口8和催化剂进料口9分别注入反应釜287g三羟甲基丙烷和30g49%的氢氧化钾水溶液;

[0125] (2) 关闭进料阀门,从氮气进料口12通入氮气至0.2MPa,然后从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,置换3次;

[0126] (3) 置换完成后,开启外循环泵2,开始通过釜顶外循环管路15进行循环,外循环泵2的流量为80L/h,经加热换热器4进行加热,加热过程中继续从氮气进料口12通入氮气60mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.09MPa,温度升至105℃后维持30min,使反应体系中

水分降至82ppm;

[0127] (4) 停止通入氮气和抽真空,保持加热温度到130℃时开始从环氧单体进料口13通入90g/min环氧丙烷和环氧乙烷(质量比92:8),压力稳定在0.26MPa,并通过自动控制调节物料经过加热换热器4和冷却器5的流量使温度稳定在130℃;

[0128] (5) 当液位达到6%后,开启釜底外循环管路14,并通过自动控制经过釜顶外循环管路15和釜底外循环管路14的流量比例为1:(L-6);

[0129] (6) 环氧丙烷和环氧乙烷进料6.573kg后停止进料,继续循环反应老化45min;

[0130] (7) 老化完成后停止加热,从氮气进料口12通入氮气70mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,继续循环35min,脱除轻组分,得到7.1L聚醚;

[0131] (8) 反应完成后按照行业通用的方法进行中和等后处理。使用85%的磷酸水溶液中和至pH为6.1,然后用硅酸镁吸附处理得到聚醚产品;

[0132] 得到的聚醚数均分子量为3080,羟基值54.6mgKOH/g,不饱和度为0.017mol/kg,聚合物分散性指数为1.021。

[0133] 实施例5

[0134] 反应釜容积为8L,所选静态混合器内部喷涂掺混300ppm氧化铈的蒙乃尔600,釜底液相喷射混合器喷嘴的高度 $a=5$, $\varphi=30$ 度, $\theta=10$ 度。

[0135] (1) 从起始剂进料口8和催化剂进料口9分别注入反应釜287g三羟甲基丙烷和22g 49wt%的氢氧化钠水溶液;

[0136] (2) 关闭进料阀门,从氮气进料口12通入氮气至0.2MPa,然后从真空出气口10抽真空至-0.08MPa,置换3次;

[0137] (3) 置换完成后,开启外循环泵2,开始通过釜顶外循环管路15进行循环,外循环泵2的流量为90L/h,经加热换热器4进行加热,加热过程中继续从氮气进料口12通入氮气50mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.09MPa,温度升至105℃后维持30min,使反应体系中水分降至102ppm;

[0138] (4) 停止通入氮气和抽真空,保持加热温度到130℃时开始从环氧单体进料口13通入85g/min环氧丙烷和环氧乙烷(质量比92:8),压力稳定在0.21MPa,并通过自动控制调节物料经过加热换热器4和冷却器5的流量使温度稳定在130℃;

[0139] (5) 当液位达到5%后,开启釜底外循环管路14,并通过自动控制经过釜顶外循环管路15和釜底外循环管路14的流量比例为1:(L-6);

[0140] (6) 环氧丙烷和环氧乙烷进料6.573kg后停止进料,继续循环反应老化50min;

[0141] (7) 老化完成后停止加热,从氮气进料口12通入氮气70mL/min、从真空出气口10抽真空至-0.09MPa,继续循环30min,脱除轻组分,得到7.1L聚醚;

[0142] (8) 反应完成后按照行业通用的方法进行中和等后处理。使用85%的磷酸水溶液中和至pH为6.1,然后用硅酸镁吸附处理得到聚醚产品;

[0143] 得到的聚醚数均分子量为3112,羟基值54mgKOH/g,不饱和度为0.015mol/kg,聚合物分散性指数为1.014。

[0144] 由对比例1和实施例2可以看出,采用的静态混合器内部喷涂时掺混氧化铈可以极大地提高反应速率,提高单体转化率。

[0145] 由对比例2和实施例2可以看出,釜底液相喷射混合器可以极大地增强混合传质,

窄化分子量分布,降低产品不饱和度。

[0146] 由对比例3和实施例2可以看出,合理调节经过釜顶和釜底的流量比例可以延长单体在液相内的停留时间,提高反应速率和转化率,并窄化分子量分布。

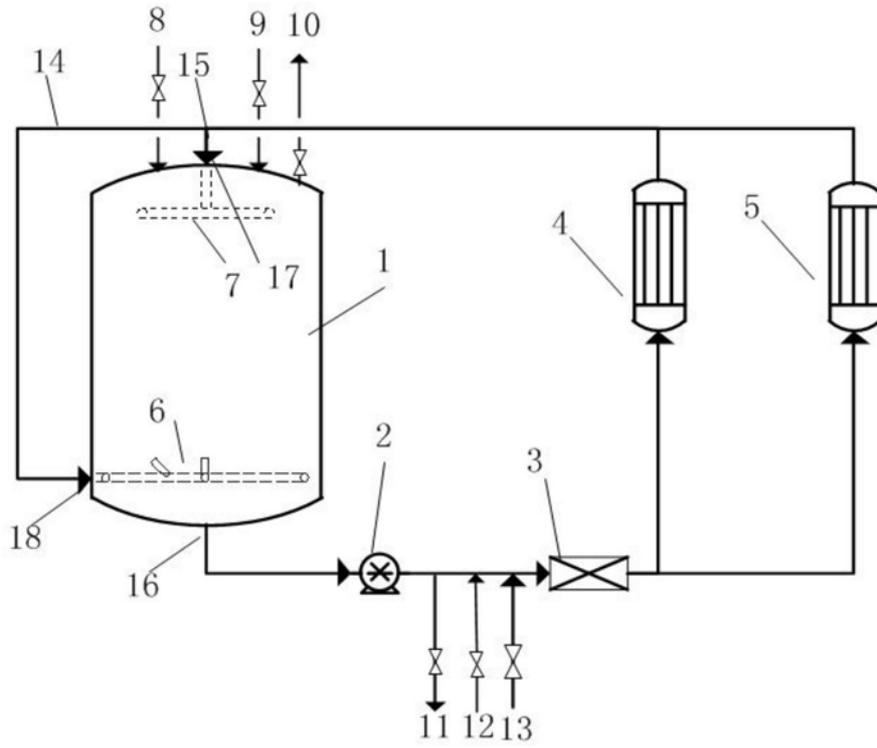


图1

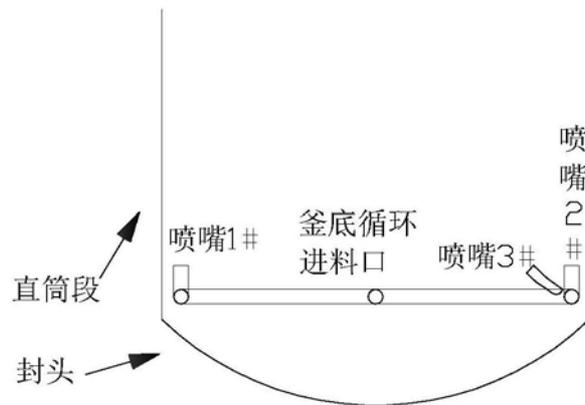


图2

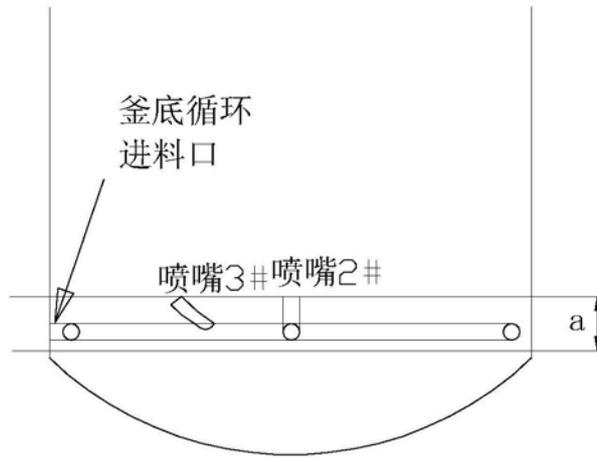


图3

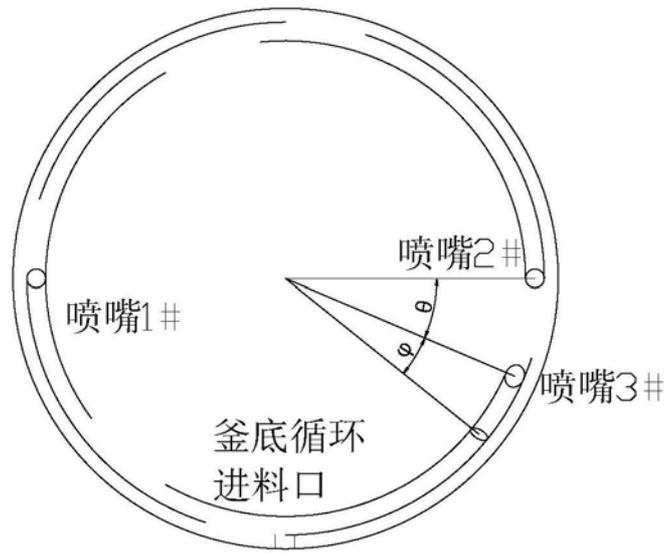


图4