



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103509177 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201310252804.6

(22)申请日 2013.06.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103509177 A

(43)申请公布日 2014.01.15

(30)优先权数据
61/663,015 2012.06.22 US

(73)专利权人 因温斯特技术公司
地址 瑞士圣加伦

(72)发明人 苏里·N·都拉伊 孙群

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 陈平

(51)Int.Cl.

C08G 65/331(2006.01)

C08G 65/30(2006.01)

C07C 43/13(2006.01)

C07C 41/16(2006.01)

(56)对比文件

DE 10112116 A1,2002.09.19,

CN 102026965 A,2011.04.20,

CN 101080433 A,2007.11.28,

CN 1204348 A,1999.01.06,

US 6037381 A,2000.03.14,

JP H11279275 A,1999.10.12,

EP 0376157 B1,1992.10.14,

审查员 陈晓靖

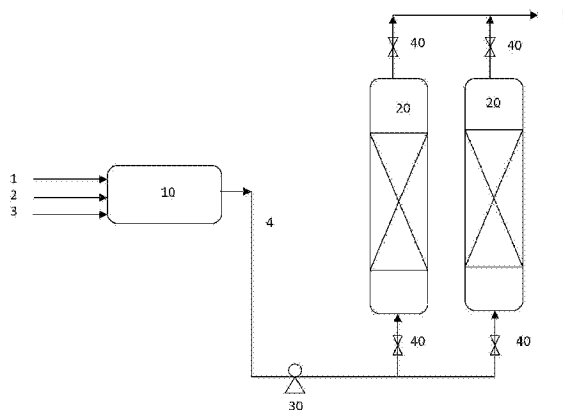
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

改进的醇解方法和用于从产物混合物分离
催化剂的方法及其装置

(57)摘要

本发明提供改进的醇解方法和用于从产物
混合物分离催化剂的方法及其装置。具体地,本
发明提供一种用于聚四亚甲基醚二乙酸酯在C₁
至C₄烷醇和碱或碱土金属催化剂的存在下至聚
四亚烷基醚二醇的醇解的改进的方法和装置,其
中将包含聚四亚烷基醚二醇、烷醇和催化剂而基
本上没有乙酸烷醇酯副产物例如乙酸甲酯的产
物混合物的催化剂组分通过使所述混合物与特
定离子交换树脂在没有加入的水的情况下、在规
定的接触条件接触而移除。本发明还提供一种用
于移除包含聚四亚烷基醚二醇、烷醇和碱或碱土
金属催化剂的混合物的催化剂组分的高度有效
的方法,所述方法通过使所述混合物与特定离子
交换树脂在没有加入的水的情况下、在规定的接
触条件接触。



1. 一种用于将聚醚多元醇的二酯转化为相应的二羟基聚醚多元醇的方法,所述方法包括以下步骤:(1)使所述聚醚多元醇的二酯和C₁至C₄烷醇与碱或碱土金属催化剂在反应区中接触,以将所述二酯中的至少一部分转化为所述二羟基聚醚多元醇,(2)回收来自步骤(1)的所述反应区的反应区流出物,所述反应区流出物包含二羟基聚醚多元醇、烷醇和催化剂,没有乙酸烷醇酯副产物,(3)使步骤(2)的所回收的反应区流出物与烘箱干燥的粒子形式的离子交换树脂在没有加入的水的情况下接触,所述离子交换树脂具有小于或等于5.3eq/kg的活性位点,30至70m²/克的表面积,所述粒子的粒径大于0.5mm,所述接触在包括40至80℃的温度以及760至900mmHg的压力的条件进行,以及(4)回收来自接触步骤(3)的流出物,所述流出物包含低于1.0ppm的碱或碱土金属离子。

2. 权利要求1所述的方法,其中,在步骤(1)中将>99重量%的所述二酯转化为所述二羟基聚醚多元醇。

3. 权利要求1所述的方法,其中,在步骤(1)中将>99.99重量%的所述二酯转化为所述二羟基聚醚多元醇。

4. 权利要求1所述的方法,其中所述C₁至C₄烷醇包含甲醇并且所述乙酸烷醇酯副产物为乙酸甲酯。

5. 权利要求1所述的方法,其中使步骤(2)的所回收的反应区流出物与所述离子交换树脂接触,使得所回收的反应区流出物具有1/2至5升进料/升树脂-小时的流动速率。

6. 权利要求1所述的方法,其中所述烷醇是甲醇,所述催化剂是甲醇钠,并且将所述聚醚多元醇的二酯中的至少80重量%转化为所述相应的二羟基聚醚多元醇。

7. 权利要求6所述的方法,其中所述聚醚多元醇的二酯是聚四亚甲基醚的二乙酸酯。

8. 一种用于从包含聚四亚甲基醚二醇、烷醇和碱或碱土金属醇盐催化剂的混合物中移除碱或碱土金属醇盐催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:(1)使所述混合物与烘箱干燥的粒子形式的离子交换树脂在包括40至80℃的温度以及760至900mmHg的压力的接触条件接触,所述离子交换树脂具有小于或等于5.3eq/kg的活性位点,30至70m²/克的表面积,所述粒子的粒径大于0.5mm,以及(2)回收来自步骤(1)的流出物混合物,所述流出物混合物包含低于1.0ppm的碱或碱土金属离子。

9. 权利要求8所述的方法,其中使所述混合物与所述离子交换树脂接触,使得所述混合物具有1/2至5升进料/升树脂-小时的流动速率。

10. 权利要求8所述的方法,其中所述树脂具有超过0.5mm的粒径,以最小化由粘性聚合物溶液的流动引入的压降。

11. 权利要求8所述的方法,其中所述温度低于80℃,以最小化聚合物至单体的解聚。

12. 权利要求8所述的方法,其中所述烷醇包含甲醇。

13. 权利要求9所述的方法,其中所述碱或碱土金属醇盐催化剂包含碱金属醇盐。

14. 权利要求11所述的方法,其中所述催化剂包含甲醇钠。

15. 一种用于将聚醚多元醇的二酯转化为相应的二羟基聚醚多元醇的装置,所述装置包括:(1)反应器,所述反应器用于使所述聚醚多元醇的二酯和C₁至C₄烷醇与碱或碱土金属催化剂接触,以将所述二酯中的至少一部分转化为所述二羟基聚醚多元醇以制备反应器流出物;和(2)离子交换树脂柱,所述离子交换树脂柱填充有粒子形式的离子交换树脂,所述离子交换树脂具有小于或等于5.3eq/kg的活性位点,30至70m²/克的表面积,所述粒子的粒

径大于0.5mm,所述离子交换树脂柱可操作连接至所述反应器,用于使所述反应器流出物与所述离子交换树脂在没有加入的水的情况下接触,所述接触在包括等于或高于40但低于80℃的温度以及760至900mmHg的压力的条件进行,

所述装置还包括:在所述反应器与所述交换树脂柱之间的泵,所述泵用于将所述反应器流出物进料至所述交换树脂柱中,使得所述交换树脂柱中的所述反应器流出物具有1/2至5升进料/升树脂-小时的流动速率。

16. 权利要求15所述的装置,其中,在步骤(1)中将>99重量%的所述二酯转化为所述二羟基聚醚多元醇。

17. 权利要求15所述的装置,其中,在步骤(1)中将>99.99重量%的所述二酯转化为所述二羟基聚醚多元醇。

18. 权利要求15所述的装置,其中所述反应器选自由以下各项组成的组:连续搅拌槽式反应器、间歇反应器或者管式并发反应器。

19. 权利要求15所述的装置,其中所述反应器是单个蒸馏柱。

20. 权利要求15所述的装置,其中所述反应器是深密封筛板蒸馏柱。

21. 权利要求15所述的装置,其中所述离子交换树脂柱是带夹套的金属柱。

22. 权利要求15所述的装置,其中所述反应器是配备有机械搅拌器的带夹套的金属柱。

23. 权利要求15所述的装置,其中所述在所述反应器与所述交换树脂柱之间的泵用于将所述反应器流出物从所述交换树脂柱的底部进料至所述交换树脂柱中,以使得所述交换树脂柱中的所述反应器流出物具有1/2至5升进料/升树脂-小时的向上的流动速率。

24. 权利要求21或22所述的装置,其中所述金属柱衬有玻璃。

改进的醇解方法和用于从产物混合物分离催化剂的方法及其装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于聚醚多元醇酯醇解成聚醚多元醇的改进方法和装置。更具体地,本发明涉及聚四亚甲基醚二乙酸酯至聚四亚烷基醚二醇在C₁至C₄烷醇和碱或碱土金属催化剂的存在下的醇解,其中将包含聚四亚烷基醚二醇、烷醇和催化剂而基本上没有乙酸烷醇酯副产物例如乙酸甲酯的产物混合物的催化剂组分通过使混合物在没有加入的水的情况下与特定离子交换树脂在规定的接触条件接触而移除。再更具体地,本发明涉及一种用于移除包含聚四亚烷基醚二醇、烷醇和碱或碱土金属催化剂的混合物的催化剂组分的高度有效的方法,所述方法包括使混合物在没有加入的水的情况下与特定离子交换树脂在规定的接触条件接触。

背景技术

[0002] 聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)公知用作聚氨酯和其他弹性体中的软链段。该均聚物是化学工业中的商品,其广泛地用于与多官能化氨基甲酸乙酯和聚酯形成多嵌段共聚物。PTMEG对聚氨酯弹性体和纤维赋予出色的动力学性质。

[0003] 已知的是在其中使用乙酸和乙酸酐的聚醚多元醇的制备,一般地并且具体地,四氢呋喃(THF)和/或THF与共聚单体的聚合中,中间体产物将含有随后在最终使用之前必须转化为羟基官能度的乙酸酯或其他端基。例如,美国专利号4,163,115公开THF和/或THF与共聚单体使用含有磺酸基团的氟化树脂催化剂至聚四亚甲基醚二酯的聚合,其中通过向反应介质加入酰基阳离子前体调节分子量。该专利公开了乙酸酐和乙酸与固体酸催化剂组合使用。将聚合产物通过将未反应的THF和乙酸/乙酸酐汽提用于再循环而分离。所分离的产物是必须转化为相应的二羟基产物即聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)的聚合四氢呋喃的二乙酸酯(PTMEA),以获得在大部分氨基甲酸乙酯最终用途中作为原材料的应用。因此,使酯封端的聚四亚甲基醚与碱性催化剂和烷醇如甲醇反应,以提供最终产物聚四亚甲基醚二醇和作为副产物的乙酸甲酯。

[0004] 美国专利号4,230,892和4,584,414公开了一种用于将PTMEA转化为PTMEG的方法,所述方法包括:将聚四亚甲基醚二酯与1至4个碳的烷醇以及催化剂混合,所述催化剂是碱土金属的氧化物、氢氧化物或醇盐或碱金属氢氧化物或醇盐;使混合物达到其沸点并且将其在此保持,同时将所形成的烷醇/烷基酯共沸物的蒸气从反应区连续地移除,直至转化基本上完成;并且之后移除催化剂。

[0005] 美国专利号5,852,218公开了反应性蒸馏,其中将聚醚多元醇的二酯如PTMEA与有效量的至少一种碱金属或碱土金属氧化物、氢氧化物或醇盐催化剂(例如,甲醇钠)并且与C₁至C₄烷醇(例如,甲醇)一起进料至蒸馏柱的顶部,而同时向反应性蒸馏柱的底部加入热烷醇蒸气,以向上吹扫由聚醚多元醇的二酯醇解形成的任何烷醇酯。

[0006] 美国专利号4,460,796公开了一种用于将碱性酯交换催化剂从具有PTMEG的混合物分离的方法,所述方法包括:将指定量的正磷酸加入至混合物以中和催化剂,并且其后将

所形成的盐分离。

[0007] 美国专利号5,254,227公开了一种用于从多元醇混合物移除强离子金属杂质的方法,所述方法需要特定临界量的水,所述方法包括:使混合物通过含有离子交换介质的离子交换室和膜隔开的阳极和阴极室,并且将电流传送跨越离子交换室。美国专利号6,037,381公开了一种用于在通过使聚四氢呋喃溶液通过离子交换器而酯交换之后从聚四氢呋喃溶液在特定临界量的水的存在下移除钠阳离子的方法。

[0008] 美国专利号4,985,551公开了一种用于多元醇的离子交换的方法,所述方法用于碱氢氧化物或醇盐催化剂移除,需要与特定临界量的水混合、与特定临界量的低级脂族醇共混以及使产物通过微孔阳离子交换树脂的顺序步骤。美国专利号6,037,381涉及一种用于移除甲醇钠催化剂的方法,所述方法包括加入临界量的水。美国专利号6,716,937公开了一种用于在特定临界量的水的存在下制备聚四氢呋喃或四氢呋喃共聚物的方法,所述方法包括:从所得到的流通过在固体吸附剂或离子交换树脂上吸附分离悬浮的或溶解的催化剂或催化剂的下游产物的步骤。美国专利号6,878,802公开了一种方法,所述方法包括与醇在含有碱土金属的催化剂的存在下酯交换,之后使产物溶液在特定临界量的水的存在下通过离子交换器以移除碱土金属离子。

[0009] 以上出版物中没有一个教导了聚四亚甲基醚二乙酸酯至聚四亚烷基醚二醇在C₁至C₄烷醇和碱或碱土金属催化剂的存在下的醇解,其中将包含聚四亚烷基醚二醇、烷醇和催化剂而基本上没有乙酸烷醇酯副产物例如乙酸甲酯的产物混合物的催化剂组分通过使混合物在没有加入的水的情况下与特定离子交换树脂在本发明中需要的规定的接触条件接触而移除。更具体地,以上出版物没有一个教导了用于移除包含聚四亚烷基醚二醇、烷醇和碱或碱土金属催化剂的混合物的催化剂组分的高度有效的方法,所述方法包括使混合物在没有加入的水的情况下与特定离子交换树脂在本发明中所需的规定的接触条件接触。在商业的甲醇分解方法中,在将被再循环的烷醇流中过量,例如>3000ppmw,例如>2000ppm的水的存在是严重的问题。该问题需要通过本发明避免的另外水移除步骤。

发明内容

[0010] 本发明提供一种用于聚醚多元醇酯醇解成聚醚多元醇的改进方法。更具体地,本发明涉及聚四亚甲基醚二乙酸酯至聚四亚烷基醚二醇如聚四亚甲基醚二醇,在C₁至C₄烷醇如甲醇以及碱或碱土金属催化剂如甲醇钠的存在下的醇解,例如甲醇分解,其中将所得到的包含聚四亚烷基醚二醇、烷醇和催化剂而基本上没有乙酸烷醇酯副产物例如乙酸甲酯的产物混合物的催化剂组分通过使混合物与特定离子交换树脂在没有加入的水的情况下、在接触条件接触从而移除,所述接触条件包括40至80°C,例如40至70°C的温度,环境压力至3巴的压力,和/或0.5至5.0升进料/升树脂-小时的流动速率。因此,本发明提供用于获得没有催化剂或催化剂副产物的聚四亚烷基醚二醇如PTMEG产物的实际上完全回收的改进方法。

[0011] 本发明的实施方案包括一种用于将聚醚多元醇的二酯转化为相应的二羟基聚醚多元醇的方法,所述方法包括以下步骤:(1)使聚醚多元醇的二酯和C₁至C₄烷醇与碱或碱土金属催化剂在反应区中接触以将二酯中的至少一部分,例如>99重量%,例如>99.99重量%转化为二羟基聚醚多元醇,(2)回收来自步骤(1)的反应区流出物,所述反应区流出物

包含二羟基聚醚多元醇、烷醇和来自反应区的催化剂,基本上没有乙酸烷醇酯副产物例如乙酸甲酯,(3)使步骤(2)的所回收的反应区流出物与粒子形式的强酸性离子交换树脂在没有加入的水的情况下接触,所述强酸性离子交换树脂具有小于或等于5.3eq/kg的活性位点,约30至约70m²/克的表面积,所述粒子具有与操作容易和跨越反应器床的压降相符的任意合适尺寸,例如,大于0.5mm的粒径,所述接触在包括40至80℃,例如40至70℃的温度,环境压力至3巴的压力,和/或0.5至5.0升进料/升树脂-小时的流动速率的条件进行;和(4)回收来自接触步骤(3)的流出物,所述流出物包含低于1.0ppm的碱或碱土金属离子。

[0012] 本发明的实施方案包括一种用于从包含聚四亚烷基醚二醇、烷醇和碱或碱土金属催化剂的混合物移除碱或碱土金属催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:(1)使混合物与粒子形式的离子交换树脂在接触条件接触,所述离子交换树脂具有小于或等于5.3eq/kg的活性位点,约30至约70m²/克的表面积,所述粒子具有与操作容易和跨越反应器床的压降相符的任意合适尺寸,例如,大于0.5mm的粒径,所述接触条件包括40至80℃,例如40至70℃的温度,环境压力至3巴的压力,和/或0.5至5.0升进料/升树脂-小时的流动速率,以及(2)回收来自步骤(1)的流出物混合物,所述流出物混合物包含低于1.0ppm的碱或碱土金属离子。在一个优选的实施方案中,接触条件包括40至80℃,例如40至70℃的温度,环境压力至3巴的压力,和/或0.5至5.0升进料/升树脂-小时的流动速率。

[0013] 本发明的一个目的是提供一种用于将聚醚多元醇酯醇解以制备聚醚多元醇的改进方法。再一个目的是提供一种用于从包含聚四亚烷基醚二醇、烷醇和碱或碱土金属催化剂的混合物移除碱或碱土金属催化剂的有效方法。在阅读了本文给出的说明书和权利要求之后,这些目的和另外的目的的实现将变得显见。

[0014] 本发明的另一个实施方案包括一种用于将聚醚多元醇的二酯转化为相应的二羟基聚醚多元醇的装置,所述装置包括:(1)反应器,所述反应器用于将聚醚多元醇的二酯和C₁至C₄烷醇与碱或碱土金属催化剂接触以将二酯中的至少一部分,例如>99重量%,例如>99.99重量%转化为二羟基聚醚多元醇,以制备反应器流出物;和(2)离子交换树脂柱,所述离子交换树脂柱填充有粒子形式的离子交换树脂,所述离子交换树脂具有小于或等于5.3eq/kg的活性位点,约30至约70m²/克的表面积,所述粒子的尺寸与操作容易和跨越离子交换树脂柱可接受的压降相符,所述离子交换树脂柱可操作连接至反应器,用于使反应器流出物与离子交换树脂在没有加入的水的情况下接触,所述接触在包括40至80℃,例如40至70℃的温度,环境压力至3巴的压力,和/或0.5至5.0升进料/升树脂-小时的流动速率的条件进行。

附图说明

[0015] 图1显示用于进行本发明的方法的本发明装置的一个实施方案的概略流程图。

具体实施方式

[0016] 作为考虑到以上方面进行深入研究的结果,本申请的发明人发现了改进方法,从而本申请的发明人可以由聚醚多元醇的二酯如PTMEA制造二羟基聚醚多元醇如聚四亚甲基醚二醇(PTMEG),并且回收基本上没有催化剂或催化剂副产物的二羟基聚醚多元醇。

[0017] 除非另外指出,如本文所使用的术语“聚合”在其含义之内包括术语“共聚”。

[0018] 除非另外指出,如本文所使用的术语“PTMEG”意指聚四亚甲基醚二醇。PTMEG也被称为聚氧化亚丁基二醇。

[0019] 除非另外指出,如本文所使用的术语“THF”意指四氢呋喃并且在其含义范围内包括能够与THF共聚的烷基取代的四氢呋喃,例如2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃和3-乙基四氢呋喃。

[0020] 除非另外指出,如本文所使用的术语“环氧烷”意指在其环氧烷环中含有两个、三个或四个碳原子的化合物。环氧烷可以是未取代的或被以下各项取代的:例如,1至6个碳原子的直链的或支链的烷基,或未取代的或被1或2个碳原子的烷基和/或烷氧基取代的芳基,或卤素原子如氯或氟。这种化合物的实例包括环氧乙烷(E0);1,2-环氧丙烷;1,3-环氧丙烷;1,2-环氧丁烷;1,3-环氧丁烷;2,3-环氧丁烷;苯环氧乙烷;2,2-双-氯甲基-1,3-环氧丙烷;表氯醇;全氟烷基环氧乙烷,例如(1H,1H-全氟戊基)环氧乙烷;以及它们的组合。

[0021] 除非另外指出,如本文所使用的术语“催化剂”意指碱或碱土金属如钠的氧化物、氢氧化物或醇盐,或碱金属的氢氧化物或醇盐如甲醇钠,或其副产物,例如甲醇钠或氢氧化钠。

[0022] 本文涉及的THF可以是可商购的那些中的任一种。典型地,THF具有低于约0.03重量%的水含量和低于约0.005重量%的过氧化物含量。如果THF含有不饱和化合物,则它们的浓度应当使得它们对聚合过程或其聚合产物不具有有害的效果。任选地,THF可以含有氧化抑制剂如丁基化羟基甲苯(BHT)以防止不需要的副产物和颜色的形成。如果需要,可以将能够与THF共聚的一种或多种烷基取代的THF以THF的约0.1至约70重量%的量用作共反应物。这些烷基取代的THF的实例包括2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃和3-乙基四氢呋喃。

[0023] 如上面指出的,本文涉及的环氧烷可以是在其环氧烷环种含有两个、三个或四个碳原子的化合物。环氧烷可以是未取代的或被例如烷基、芳基或卤素原子取代的。它可以选自例如由以下各项组成的组:环氧乙烷(E0);1,2-环氧丙烷;1,3-环氧丙烷;1,2-环氧丁烷;2,3-环氧丁烷;1,3-环氧丁烷;2,2-双氯甲基氧杂环丁烷;表氯醇以及它们的组合。优选地,环氧烷具有低于约0.03重量%的水含量,低于约0.01重量%的总醛含量,以及低于约0.002重量%的酸度(按乙酸计)。环氧烷应当是浅色的并且低挥发残留物的。

[0024] 例如,如果环氧烷反应物是E0,它可以是可商购的那些中的任一种。优选地,E0具有低于约0.03重量%的水含量,低于约0.01重量%的总醛含量,并且低于约0.002重量%的酸度(按乙酸计)。E0应当是浅色的并且低挥发残留物的。

[0025] THF可以使用固体酸树脂催化剂和乙酸/乙酸酐作为分子量调节剂聚合,如通过引用结合在此的美国专利号4,163,115中所述。典型地,THF在约40°C至60°C的温度至聚合物的转化率在约20至40%的范围内。优选将聚合产物通过将未反应的THF和乙酸/乙酸酐汽提用于再循环而分离。如此分离的产物是聚合的四氢呋喃二乙酸酯(PTMEA),其必须转化为二羟基产物聚四亚甲基醚二醇(PTMEG),以寻求在大部分氨基甲酸乙酯最终应用中作为原材料的用途。

[0026] 本文所使用的聚醚多元醇二酯组合通常是任意聚醚,如典型地经由以下方式制备的聚醚:环醚或混合物在羧酸和羧酸酐的存在下的酸催化的开环聚合反应,其中四氢呋喃是主要和/或支配反应物;即,将基本上所有(substantial)THF结合至PTMEA产物中。更具体地,聚醚二酯得自四氢呋喃(THF)在具有或不具有烷基取代的四氢呋喃共聚单体,优选

例如3-甲基四氢呋喃(3-MeTHF)的情况下的聚合,以及THF(再一次具有或不具有3-MeTHF的情况下)并且与环氧烷如环氧乙烷或环氧丙烷或等价的共聚单体的共聚。因而,以下说明书和实例将主要是指THF,并应理解的是其他共聚单体可以任选地存在。

[0027] 典型地,初始聚合过程的产物是乙酸酯(或类似的端基酯基)的形式,将其通过使它们与甲醇在酯交换/醇解催化剂的存在下反应而转化为羟基封端的二醇。该反应需要催化剂以获得合理的速率。可用于该目的普通甲醇分解催化剂包括甲醇钠(NaOMe或NaOCH₃)、氢氧化钠(NaOH)和氧化钙。原则上,可用于这种反应的催化剂是高碱性醇解催化剂,其一般分类为碱金属或碱土金属氧化物,氢氧化物或醇盐催化剂及其混合物,如美国专利号4,230,892和4,584,414(通过引用为了该目的结合在此)所教导的。通常使用的是固有地具有一些水清除能力而不损失催化剂活性的醇解催化剂(例如,NaOH/NaOCH₃/Na₂O体系,其中将痕量水转化为催化活性的NaOH)。使用NaOH/NaOCH₃的反应速率即使在室温也是迅速的,并且因此甲醇分解通常在大气压进行。该甲醇分解中的副产物是乙酸甲酯,其与甲醇一起形成低沸点共沸物。醇解反应是可逆的,因此挥发性乙酸甲酯/甲醇共沸物的连续移除对于获得商业上合理的转化速率是必需的。在美国专利号5,852,218的方法中,这在反应蒸馏柱中完成,其中将甲醇蒸气进料至柱底部以汽提乙酸甲酯的聚合物。通过以这种方式汽提乙酸甲酯,在柱中获得PTMEA至PTMEG的高转化率,例如大于99%。与反应蒸馏方法相反,可能需要至少五个顺次的连续搅拌反应器级以完成完全转化。

[0028] 在用于PTMEA至PTMEG的转化的商业使用的酯交换方法中,通常分类为碱金属或碱土金属氧化物、氢氧化物或醇盐的高度碱性催化剂给出以下问题:如与产物PTMEG和未反应的烷醇残留在一起以形成包含PTMEG、甲醇钠和氢氧化钠的混合物。必须将催化剂从该混合物移除。

[0029] 催化剂在本发明的醇解步骤中以催化有效量存在,其在通常情况下意指PTMEA的约0.01重量%至约0.5重量%,例如0.02至0.2重量%的浓度。

[0030] 本发明的醇解步骤通常在约60°C至约90°C进行。压力通常是大气压,但可以使用降低的或升高的压力以帮助在反应过程中控制反应混合物的温度。例如,所采用的压力可以是约1至约50psig。

[0031] 在该方法中可以使用Amberlyst-15磺酸树脂以在醇解步骤中从反应器流出物移除催化剂,其中作为强酸离子交换树脂的Amberlyst-15磺酸树脂得自陶氏化学公司(Dow Chemical Company)。然而,具有可比拟的性质的任意合适的酸性树脂是可接受的。例如,合适的离子交换树脂可以具有小于或等于5.3eq/kg的活性位点,约30至约70m²/克的表面积,并且处于与操作容易和跨越反应器床的压降相符的任意合适的尺寸的粒子形式,例如,大于0.5mm的粒径。在使用之前,可以任选地将离子交换树脂预处理以移除任何颜色和游离酸,将Amberlyst-15树脂用丙酮/去离子水混合物冲洗4次,之后用去离子水再冲洗6次直至冲洗水是接近中性的,例如,pH在5至7的范围内。之后,将Amberlyst-15树脂在全真空烘箱中在95°C干燥过夜,以移除残留的湿气,之后将树脂填充至用于实验的固定床玻璃柱中。

[0032] 用于将聚醚多元醇的二酯转化成相应的二羟基聚醚多元醇的装置可以包括:(1)反应器10,所述反应器10用于使聚醚多元醇的二酯1和C₁至C₄烷醇2与碱或碱土金属催化剂3接触,以将二酯中的至少一部分,例如>99重量%,例如>99.99重量%转化为二羟基聚醚多元醇,以产生反应器流出物4;和(2)离子交换树脂柱20,所述离子交换树脂柱20填充有粒

子形式的离子交换树脂,所述离子交换树脂具有小于或等于5.3eq/kg的活性位点,约30至约70m²/克的表面积,所述粒子的尺寸与操作容易和跨越离子交换树脂柱的可接受的压降相符,所述离子交换树脂柱可操作连接至反应器10,用于使反应器流出物与离子交换树脂在没有加入的水的情况下接触,所述接触在包括40至80℃的温度以及760至900mmHg的压力的条件进行。在一个优选的实施方案中,接触条件包括40至80℃的温度以及760至900mmHg的压力,以及1/2至5升进料/升树脂-小时的流动速率。

[0033] 本发明的装置可以还包括反应器10与交换树脂柱20之间的泵30,用于将反应器流出物4进料至交换树脂柱20中,以使得交换树脂柱20中的反应器流出物4具有1/2至5升进料/升树脂-小时的流动速率。

[0034] 优选地,本发明的装置可以还包括反应器10与交换树脂柱20之间的泵30,用于将反应器流出物4从交换树脂柱20的底部进料至交换树脂柱20中,以使得交换树脂柱20中的反应器流出物4具有1/2至5升进料/升树脂-小时的向上流动速率。

[0035] 将包含低于1.0ppm的碱或碱土金属离子的流出物5从交换树脂柱20回收。本发明的装置可以包含2个交换树脂柱,其中一个进行接触,同时将另一个再生或备用。将阀40打开或关闭以引导流出物4进入一个或两个交换树脂柱。

[0036] 本发明的PTMEG产物的使用本领域中公知的光谱方法的端基分析确定的数均分子量可以高达约30,000道尔顿,例如,10,000道尔顿,但将通常在500至约5000道尔顿的范围内,并且更通常将在约500至3000道尔顿的范围内。醇解方法的产物混合物将通常包含约50至约80重量%聚四亚烷基醚二醇如PTMEG,约20至约50重量%烷醇如甲醇,以及100至2000ppm催化剂。

[0037] 本方法可以在任意合适的反应器如连续搅拌槽式反应器(CSTR)、间歇反应器、管式并发反应器或本领域技术人员已知的一种或多种反应器构造的任意组合中进行。如果使用反应蒸馏,可以以连续方式采用单个蒸馏柱。反应蒸馏可以通过如本领域一般已知并且实施的任意蒸馏方法和设备进行。例如但不以限定的方式,可以使用深密封筛板蒸馏柱。传统的板式蒸馏柱是类似地合适的。

[0038] 以下实施例示例本发明及其用于使用的能力。本发明可以是其他的和不同的实施方案,并且其数个细节可以以不同表现形式修改,而不脱离本发明的精神和范围。因此,实施例应被认为是在性质上示例性并且非限制性的。

[0039] 实施例

[0040] 在实施例中,从因温斯特公司(INVISTA)获得PTMEG。从Sigma-Aldrich Chemicals获得无水甲醇和无水甲醇钠(NaOCH₃)/甲醇溶液。Amberlyst-15磺酸树脂,一种强酸离子交换树脂,得自陶氏化学公司(Dow Chemical Company)。在该实施例中,使用Amberlyst-15,但任意具有可比较的性质的合适的酸性树脂是可接受的。例如,合适的离子交换树脂可以具有小于或等于5.3eq/kg的活性位点,约30至约70m²/克的表面积,并且处于与操作容易和跨越反应器床的压降相符的任意合适尺寸的粒子形式,例如,大于0.5mm有粒径。

[0041] 在使用之前,进行任选的步骤以移除任意颜色和游离酸,将Amberlyst-15树脂用丙酮/去离子水混合物冲洗多次,例如4次,之后进一步用去离子水冲洗多次,例如6次直至冲洗水是接近中性的,例如,pH在5至7的范围内。之后,将Amberlyst-15树脂在全真空烘箱中在95℃干燥过夜,以移除残留的湿气,之后将树脂填充至用于实验的固定床玻璃柱中。甲

醇分解催化剂在混合物中的存在通过使用欧姆计自动滴定仪(Metrohm Autotitrator)用与ASTM D4662-93相似的方法进行的酸-碱滴定确定。将酸-碱滴定表示为碱度值(A.N.#),其以每30kg的样品中的OH⁻的毫当量计。正A.N.#表示碱性溶液,即碱的存在,并且负A.N.#表示酸性溶液,即酸的存在。本申请的发明人的定标显示+1.0A.N.#等价于PTMEG/甲醇溶液中1.9ppm NaOCH₃,以及0.8ppm Na⁺离子。

[0042] 实施例1

[0043] 在0.5英寸直径和3英尺长度的带夹套的玻璃柱中,填充30.1克的烘箱干燥的Amberlyst-15树脂。将配备有机械搅拌器的1升带夹套的玻璃反应器装入741.4克的具有2000道尔顿的分子量的PTMEG、223.5克无水甲醇和36.0克的无水25重量%NaOCH₃/甲醇溶液,其在混合之后得到74.1重量%PTMEG、25.0重量%甲醇和9000ppm NaOCH₃的混合物。该混合物对于大部分通过极其灵敏的A.N.#滴定方法的NaOCH₃含量精确测量太浓。但是测量确实读出进料为约+5184 A.N.#,表示非常强的碱性溶液。将带夹套的玻璃反应器内的混合物保持在50℃,同时将容纳有树脂的玻璃柱保持在60℃和760mmHg。将混合物以2升进料/升树脂-小时速率的向上流动泵送通过树脂床,直至混合物从搅拌的反应器耗尽。在稳态条件下,入口压力为约1巴。将液体样品以60分钟间隔收集并通过滴定分析碱度。第一样品显示-34.2meq OH⁻/30kg的相对负的A.N.#,其表示进料中NaOCH₃的完全移除。然而,据信归因于树脂在烘箱中的过夜干燥残留酸从树脂骨架释放出(Amberlyst-15型磺酸树脂具有的已知现象)。第二样品仅具有-2.7meq OH⁻/30kg的A.N.#,并且第三样品的A.N.#为-0.08meq OH⁻/30kg。所有结果表示,在不将额外的水加入至进料的情况下,甚至在极高浓度的碱土金属醇盐催化剂的存在下,从9000ppmNaOCH₃无水甲醇/PTMEG混合物的NaOCH₃移除接近于100%(<1.0ppm金属离子)。

[0044] 实施例2

[0045] 在与实施例1中相同的玻璃柱中装入30.0克的烘箱干燥过的Amberlyst-15树脂。然而,将树脂通过361.5克无水甲醇在52℃通过将甲醇向上泵送流动冲洗,以移除在干燥之后可能从树脂释放的游离酸。实验的剩下部分与实施例1相同。第一样品的A.N.#(在60分钟之后)为-0.66meq OH⁻/30kg,第二个样品的A.N.#为-0.35meq OH⁻/30kg,并且第三个样品的A.N.#为-0.27meq OH⁻/30kg。该数据指出游离酸从干燥的树脂通过无水甲醇冲洗的有效移除,以及在不将水加入至混合物的情况下非常高度浓缩的NaOCH₃从PTMEG/甲醇/催化剂混合物至少得多的1.0ppm金属离子的有效移除。

[0046] 虽然已经具体描述了本发明的示例性实施方案,应明白的是多种其他修改将对于本领域技术人员是显然的,并且可以由本领域技术人员容易地做出,而不脱离本发明的精神和范围。因此,不意欲的是这里的权利要求的范围限于本文所给出的实施例和叙述,而是将权利要求解释为涵盖本发明中存在的可授予专利权的所有新的特征,包括本发明所属领域技术人员将作为其等价物对待的所有特征。

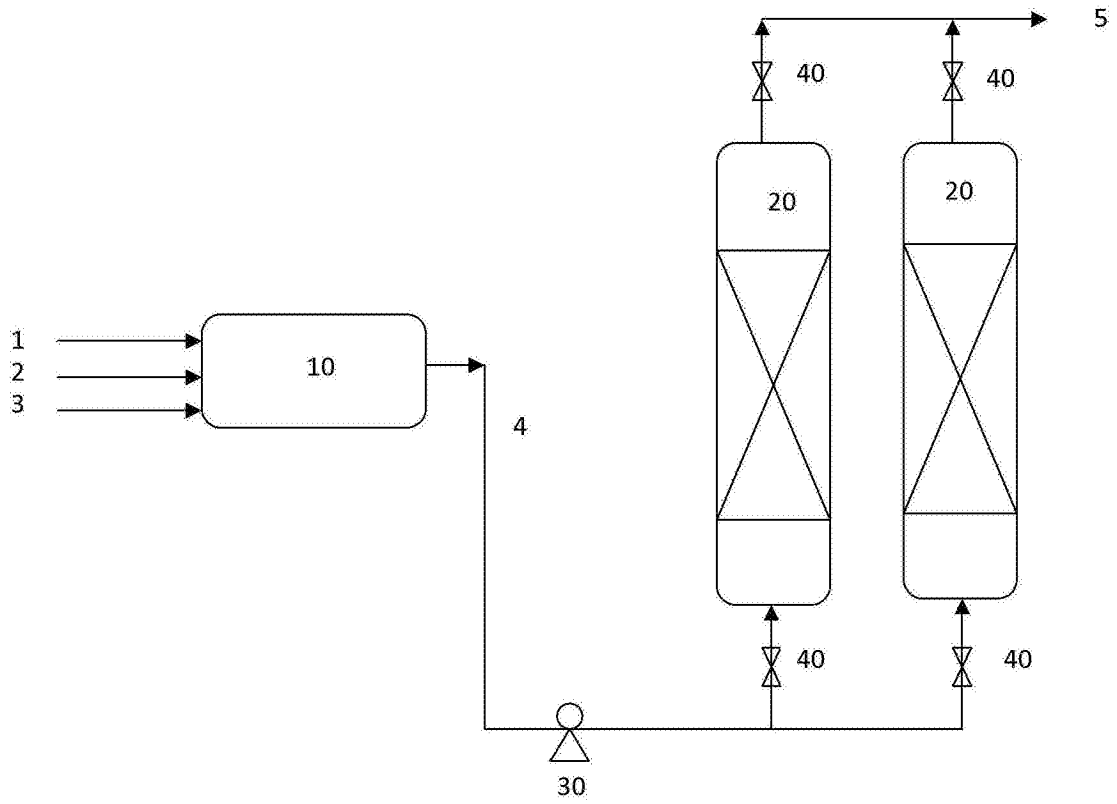


图1