



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89106688.8

[51]Int.Cl⁵

C08G 65/00

[45]授权公告日 1995年5月24日

[24]颁证日 95.2.26

[21]申请号 89106688.8

[22]申请日 89.8.26

[30]优先权

[32]88.8.26 [33]IT[31]21758A/88

[73]专利权人 印刷工业联合股票公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 保罗·斯塔拉尼奥 卡罗·马费佐尼

阿尔弗莱德·马奇吉阿诺

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 孙令华

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 氧化烯烃在含可移动氢的化合物上加成
而制备高分子量产品的方法及设备

[57]摘要

一种通过使氧化烯烃与含有流动氢的物质加成而得到的加成产物的制备方法, 其中在反应的初始阶段, 采用一个与主循环系统相比很小时的第二循环网路。

权利要求书

1.一种通过使氧化烯烃与一种含有可移动氢的物质缩合而得到的加成产物的制备方法，其特征在于，该方法是在由主液气反应器，第二反应和贮存箱、连接主反应器和第二反应和贮存箱的主循环系统和使再循环液体产物在所述第二反应和贮存箱内循环的第二循环系统组成的反应系统中进行，并且在反应的开始阶段，液体产物通过第二循环系统在所述第二反应和贮存箱内循环，使最初得到的液体分散在处于反应器中的氧化物气氛中，并且主循环系统只有在液相增长到至少为主循环系统体积时才进入操作。

2.权利要求1的方法，其特征在于，在反应器中，液体在气相中的分散和反应区（主液气反应器）与液体本身的收集和贮存区（第二反应和贮存箱）是分开的；通过在收集和贮存区（4）上设置第二循环网路可以使增长达链反应起始物质重量的60—70倍，该第二循环网路可以使反应在此区开始，而主循环网路（其将液体送入顶部液/气反应器（3）的分散和反应区）只有当所述相达到足够的数量时才进入操作；在反应的气相中没有转动部件与氧化乙烯/氧化丙烯接触。

3.一种用于制备氧化烯烃与含可移动氢化合物气液缩合加成产物的反应器，所述反应器包括配有进行所述气-液反应的分散装置的主反应器（3），和与该主反应器相连的第二反应和贮存箱（4），其中收集液体产物，所述第二反应和贮存箱（4）配有主循环系统，以将收集的液体产物送入主反应器（3）的所述分散装置，配有第二循环系统，以将收集的液体循环至在第二反应和贮存箱（4）内的第二分散装置，所述的主循环系统和第二循环系统根据液体产物体积交替操作。

本发明涉及一种通过用适宜催化剂使氧化烯烃（最常用的是氧化乙烯和/或丙烯）与具有活性或流动氢的化合物进行综合而制备加成产物的方法。由此而得到的产品有广阔的市场，如可用作洗涤剂、表面活性剂、纺织工业中的辅助剂、聚醚-聚酯等。

本发明的目的就是实现一种制备缩合产物的方

法，该方法避免了当该生成的加成产物含有与链起始物质相比大量的氧化乙烯和/或丙烯时必须进行很多级反应。

氧化烯烃的缩合通常从含有活性氢的化合物开始的，这些化合物如水、醇、胺、硫醇甘油等。

这些成链物质需要一种通常为碱性的催化剂，如氢氧化钾和氢氧化钠。有时可以使用酸催化剂，但是在这种情况下，有必要使用特种钢来建造反应器。最近确实已经有人使用了碱土金属的氧化物或有机金属化合物。它们与传统催化剂相比可得到更窄的分子量分布。

本发明不排除任何类型的催化剂，任何催化剂都效果很好。

在开始反应之前，应将存在于成链物质中的、催化剂中的以及催化剂与链引发物质反应生成的水除去。这可以很容易地通过同时采用抽真空与加热来达到。这种方式可以减少聚乙二醇和聚丙二醇的数量，它们是一种付产物。

反应通常在110—180℃下及一定的反应压力下进行。反应压力部分来自惰性气体（通常为氮气），部分来自发生反应的氧化物本身。对于某些特殊的催化剂可以采用更高的温度。

带有搅拌器的原始反应器有很多缺点，例如，由于未反应的溶解氧化物的积累而造成的爆炸的危险、大量的聚乙二醇的存在以及产品的变黄。这种装置已被一种体系所代替，该体系可以使液态催化链反应起始物质循环，然后使该物质在处于反应器顶部的气态氧化物中分散。

随着反应的进行及分子量的增加，反应器的下部充满了反应产物，与此同时，反应热通过循环管路中的热交换器除去，氧化乙烯和/或氧化丙烯在控制压力下从反应器顶部直接加入并在此处蒸发成为气态。为了提高物质的转递，应尽量增加转递面。

通过将液体以小滴的形式分散到连续气体相中，可以得到很大的界面，这是由于颗粒很多而造成的，反应就在界面处发生。

为了更保险地操作，反应器被分成段：

1) 上段，称作液气反应器（3），此处反应在分散成小滴的链起始物质和气态氧化物之间进行。

2) 下段，称作贮箱（4），其作用是收集和存贮通常是回流的物质。

这种液体分散体系的特征是：在操作时保险性高，这是因为在液相中的未反应的氧化物的数量极少，并且没有转动部件与氧化乙烯和 / 或氧化丙烯接触；反应速度快，其为搅拌器系统的 3—5 倍；付产物和颜色的发生少；以及高的雾点。

无论采用搅拌器系统还是更先进的循环和分散系统，一般都不能使链起始物质的重量增长超过 10。这是由反应器开始必须含有一定数量的链起始物质，这一事实限制了进一步的增长；在搅拌器系统中，链起始物质的这一数量必须能被搅拌；在循环反应器的情况下，这一数量必须能在反应器的上部被循环和分散。由于链起始物质的重量增长的这种限制，高分子量的或强烈增长的加成产物就出现了问题。这种类型的产物就不能仅用一个生产级来合成。首先，合成在 1—10 之间的中间加成产物，然后使反应器部分出料并向留在反应器中的中间产物加入新的氧化物。在一些情况下，这种过程可以进行数遍。很容易地可以看出，如果采用一个能允许更高增长的系统，从而能仅用一级就能操作的话，则操作的复杂性就可以消除。但其优越性并不仅限于此，它还可以避免贮存费用，当生产变化很大时，贮存量是非常多的，并且由于占地和投资，贮存也是很贵的。

应该注意，贮存的中间产物不是最终产物，它不是中性的和稳定的，而是被催化的，因而易于进行改性。在贮存过程中，这种非稳定的中间产物可以失去其催化活性，从而会给后续反应带来危险。在这种情况下，继续反应很慢，这样会由于可能的未反应的氧化物的积累，从而带来更大危险。这种非稳定的产物的延长贮存对二次反应，特别是氧化和降解反应的产生非常有利，这样会破坏产物的质量。

本发明的目的就是避免上述的缺点，这些缺点是由于在反应器中的氧化乙烯和 / 或氧化丙烯的加成的增长通常被限定在 10 而造成的。本发明提供了一种新型反应器，该反应器可以使增长达到链反应起始物质重量的 60—70 倍，从而减少了整个操作时间并且提高了产品的质量。

附图表示了这种新型反应器，该反应器包括：原料制备器 1，热交换器 2、6、8、11 和 12，泵 5、7、9 和 10，上段 3（称作液 / 气反应器和下段 4（称作贮存箱）。除了将材料从下段带到上段的

循环系统外，该反应器还设有仅用于贮存箱段的第二循环系统。该第二循环系统带有一个正位移泵 5，该泵适于处理高粘度液体。贮存箱具有小分散器，它可以使反应直接在与整个反应器容积相比很小的体积内开始。

随着反应的进行，液体的液面升高，直至达到能引起主要循环管路操作的数量。在这一点，液体的粘度比链起始物质要低，所以主网路可以用普通离心泵（7）来操作。

下列实施例仅表明了最为直接的技术和操作优点。可以看出这不是唯一的优点。其他的优点包括产品的质量更高，以及由于去掉了中间产物的贮存，从而过程更安全，更经济。

实施例 1

制备

将在 120℃ 下由 30kg 苛性钾溶在 230kg 甘油中而得到的混合物加入反应器中，然后使混合物在底部的第二反应网路循环。加入 2000kg 氧化乙烯 / 氧化丙烯混合物（EO / PO: 15 / 85），然后主循环网路开始操作，进一步加入 7930kg 氧化乙烯 / 氧化丙烯混合物（15 / 85），得到 10190kg 产物。操作时间 8 小时。

用传统的反应器可以用各种方式制得同样产物，但是它们需几个反应级。例如，在第一个反应中，可先装载 1610kg 甘油和 210kg 氢氧化钾，然后加入 EO / PO（15 / 85）8540，可得到 10150kg 产品。其部分要卸出并贮存，剩余 1450kg 在反应器中，然后加 8710kg EP / PO（15 / 85），从而得到 10160kg 产物。第一级的时间为 6 小时，第二级为 8 小时。

实施例 2

聚丙二醇 4000 的制备

采用本发明的装置。在反应器中装载 200kg 二丙二醇和 30kg KOH。然后加入 10000kg 氧化丙烯（PO），得到所需产物。采用传统反应器可以以各种方式得到同一产物，但其中需要几个反应级。例如，在第一反应级中，在反应中装 2400kg 二丙二醇和 360kg KOH。然后向该混合物中加入 7800kg PO，得到 10200kg 中间产物，将其一半卸出并贮存；在第 2 级中，将 5100kg PO 加入到剩下的 5100kg 中间产物中，得到 10200kg 另一种中间产物，将其部分进行贮存，1700kg 剩在反应器

中，并且加入 8500kg PO，得到 10200kg 目的产物。

由以上叙述可以看出，实施例和附图并非限制性的。

说明书附图

