

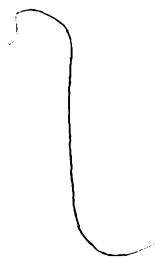
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

KIVONAT

Paz P. 0000

**Eljárás poliéter-poliolok előállítására multifém-cianid-komplex
katalizátor jelenlétében**

A találmány tárgya eljárás poliéter-poliolok előállítására dioloknak vagy polioloknak etilén-oxiddal, propilén-oxiddal, butilén-oxiddal vagy ezek keverékével multifém-cianid-komplex katalizátor jelenlétében való előállítására, amely eljárást egy függőleges, teljesen hengeres, központi keverővel ellátott reaktorban hajtanak végre. A reaktor tartalmaz egy fúvókát, amely a felső reaktorrészben van elhelyezve, és lefelé irányul, és amelyen keresztül a kiindulási anyagokat és a reakcióelegyet táplálják be, és tartalmaz egy elvezető részt, előnyösen az alsó reaktorrészben, amelyen keresztül a reakcióelegyet visszavezetik a fúvókához egy kiegyenlítő tartályon keresztül egy szivattyúval külső cirkulációban, valamint tartalmaz egy koncentrikus vezetőcsövet, amely a reaktor teljes hosszán végighúzódik a reaktorvégek kivételével, és a reaktor tartalmaz még egy a gyűrű alakú térbe beépített hőcserélőt.



2000000 + 2000000

At 03.04.02

Eljárás poliéter-poliolok előállítására multifém-cianid-komplex katalizátor jelenlétében

A találmány tárgya eljárás poliéter-poliolok előállítására.

Poliéter-poliolokat nagy mennyiségben gyártanak, különösen poliuretán habok előállításához. Az ismert előállítási eljárásokban, poliéter-poliolokat rendszerint alkilén-oxidokból állítanak elő rövid szénláncú iniciátor jelenlétében, különböző katalizátorok, mint például bázisok, hidrofobizált kettős rétegű hidroxidok, savas vagy Lewis-savas rendszerek, szerves fémvegyületek vagy multifém-cianid-komplexek alkalmazásával.

A heterogén multifém-cianid-komplex katalizátorok nagyon szelektív és aktív katalizátorok, amelyek különösen alkalmasak az olyan lágyhab poliéter-poliolok előállítására, amelyekben nagy molekulatömeg elérése és hosszú oxialkilezési idő szükséges. Multifém-cianid-komplex katalizátorok használatával az előállítási költségeket csökkenteni lehet, miközben magas minőségű poliéter-poliol érhető el, amely kevés szagot kibocsátó és ennélfogva kiváló minőségű poliuretánhabbá dolgozható fel. Az irodalomból ismert, hogy másodlagos reakciók, amelyek szaganyagok és telítetlen komponensek képződéséhez vezethetnek, alig következnek be.

Azonban, a nagy aktivitásnak az is az eredménye, hogy hagyományos reaktorokban távolítható el a reakcióhő. Amennyiben multifém-cianid-kompleksszel katalizált poliéter-poliol előállítást végzünk standard keverős reaktorokban, az alkilén-oxid adagolási sebessége a hőcserélő hőelvonó kapacitása következtében

korlátozva van.

Az US5811595 szabadalmi leírás egy olyan egy vagy két hőcserélővel bíró, ideálisan kevert reaktort javasol, amelyben a poliéter-poliolt a hőcserélő cirkuláló áramába és az etilén-oxidot a reaktorba táplálják. Az etilén-oxid elkeverését a folyadékfázissal egy fúvókával érik el.

Előnytelen ebben az eljárásban a nagy hőelvonó kapacitás fenntartásához szükséges, szivattyúzással megvalósított nagy cirkulációs sebesség és a heterogén katalizátor mechanikai sérülésének veszélye. Továbbá, a nagyon reaktív etilén-oxidot abba a reaktorba vezetik be, amelyben az alkalmazott hűtőcső-kígyó következtében, különösen alacsony szintű töltésnél, és a kis hőcserélő felület következtében, a hőelvonás nagyon gyenge. Túlhevülést okozó nagy reakciósebesség következhet be, veszélyeztetve a termelést. Ez felerősödhet a reaktorban a gyenge keverés miatt.

Az EP-A-0850954 szabadalmi leírásban egy olyan eljárást ismertetnek, amelyben a reakció a reakciófolyadék feletti gáztérben zajlik. A poliéter-poliolt egy szivattyúval hőcserélőn keresztül cirkuláltatjuk és fúvókákra keresztül tápláljuk be. Ez nagy folyadékfelületet eredményez. Ugyanakkor adagolják be a fúvókákra az etilén-oxidot és a poliéter-poliolt. A nagy felület tömegátvitelt és emiatt nagy reakciósebességeket eredményez.

A nagy reakciósebesség következtében, amelyet ennek az eljárásnak alkalmazásával érhetünk el, a különálló cseppecskékben lokális hőmérséklet túllépésre kell számítanunk, amely veszélyezteti a termelést. Jelen esetben is, a hőelvezetéshez szükséges nagy cirkulációs sebesség nem problémamentes a heterogénen

diszpergált multifém-cianid-komplex katalizátornál, és a károsodás veszélye nem zárható ki.

A mesterségesen megnagyobbított gázfázis további potenciális veszélyt képez, különösen az etoxilezés esetében, a gázfázisban jelenlevő szabad alkilén-oxid következtében. Az etilén-oxid a gázfázis bomlása irányába halad, amely a reaktor szétrobbanásához vezethet. Másrészt, amikor a poliéter-poliol vagy etilén-oxid bejut a folyadékfázisba, valószínű az alkilén-oxid gyors reakciója az aktív multifém-cianid-komplex miatt.

EP-A-0419419 szabadalmi leírásban kevés funkcionalitású alkoholok etilén-oxiddal történő alkoxilezésére egy hurokreaktort javasolnak, vagyis egy olyan reaktort, amelyben belső hurokban történő áramlás és külső szivattyúzott cirkulálás van. Azonban, a 165°C-os magas reakcióhőmérsékletek és az alacsony funkcionalitások a reakcióelegy kis viszkozitását eredményezik.

A jelen találmány tárgya egy egyszerű berendezést alkalmazó eljárás biztosítása poliéter-poliolok előállítására, multifém-cianid-komplex katalizátorok jelenlétében, amelyben javul a tér-idő kihozatal, megszűnik a lokális túlhevülés és ebből következően nagyobb mértékű a másodlagos reakciók kihozatala is, ezáltal jobb a termék minősége.

Úgy találtuk, hogy ezt a poliéter-poliolok előállítására vonatkozó, olyan eljárással érjük el, amelyben diolokat vagy poliolokat etilén-oxiddal, propilén-oxiddal, butilén-oxiddal vagy ezek keverékével multifém-cianid-komplex katalizátorok jelenlétében reagáltatunk.

A jelen találmányban a reakciót egy függőleges hengeres ala-

kú reaktorban hajtjuk végre, amely tartalmaz egy fúvókát, amelyet a felső reaktorrészben helyezünk el és lefelé irányítjuk és amelyen keresztül a kiindulási anyagokat és a reakcióelegyet tápláljuk be; tartalmaz továbbá egy elvezető részt, előnyösen az alsó reaktorrészben, amelyen keresztül a reakcióelegyet szivattyúval egy kiegyenlítő tartályon keresztül külső cirkulációban visszatápláljuk a fúvókához, tartalmaz egy koncentrikus vezetőcsövet, amely a reaktorvégek kivételével, a reaktor teljes hosszán végighúzódik, és tartalmaz egy, a gyűrű alakú térbe beépített hőcserélőt.

A függőleges, hengeres reaktort az EP-A-0419419 számú szabadalomban fejlesztették ki, különösen kis-viszkozitású folyékony reakcióelegyek, vagyis olyan folyadékok számára, amelyek viszkozitása a reakciókörülmények között lényegesen kisebb, mint 10 mPa.s.

Meglepődve ismertük fel, hogy az EP-A-0419419 számú szabadalmi leírásban ismertetett reaktor típust nagyon viszkózus reakcióközegre — mint amilyenek például a találmány szerinti poliéter-poliolok — is tudjuk alkalmazni. Rendszerint a poliéter-poliolok nagy viszkozitásúak, szobahőmérsékleten megközelítőleg 80-1500 mPa.s, és még a reakciókörülmények között (körülbelül 100-130°C) is 20 mPa.s feletti, gyakran 100 mPa.s felett van. Ismeretes, hogy a hőcserélő és a reakcióelegy közötti határréteg a viszkozitás növekedésével növekszik, azt eredményezve, hogy a hőt egyre nehezebben lehet eltávolítani. Az új eljárásnak megfelelően, a nagy viszkozitás ellenére, meglepő módon lehetőség volt megfelelő hőelvonásra úgy, hogy magas alkilén-oxid adagolási sebességet tudtunk realizálni, javított tér-idő kihasználást

és ebből következően nagyobb produktivitást és jobb termékminőséget eredményezve. Elkerültük a helyi hőmérséklet túllépéseket, amely termékkárosodáshoz vezethet.

Ezenkívül, a külső szivattyúkörös reakciófolyamatban, a külső szivattyúkörben a katalizátor lerakódása és a szivattyúzás által a katalizátor sérülése volna várható, azzal az eredménnyel, hogy a reakció ettől lelassulna, miután az alkalmazott 500 ppm-nél alacsonyabb katalizátorkoncentráció következtében, még kismértékű katalizátorveszteség is tekintélyes aktivitás gyengüléshez vezethet. Ezenkívül, a külső szivattyúkör következtében, egy eltolódás várható a molekulatömeg-eloszlásban, amiatt, hogy a termék egy része mindig visszamarad a külső szivattyúkörben. A várakozásokkal ellentétben nem figyelhetők meg az említett hátrányokat és alacsony molekulatömeg-eloszlású, azaz kiváló minőségű terméket kaptunk.

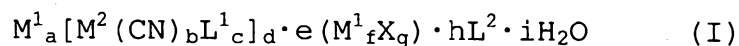
Hőcserélő lapokkal felszerelt reaktorokban, egy olyan veszély áll fenn, hogy a heterogén katalizátor a sarkokban, szegletekben és más, nem elegendő áramlású területeken leülepszik és ezt követően nem lesz tovább elérhető a katalitikus reakció számára vagy csak nem elégséges mértékben lesz elérhető. Ez a probléma nem teljesen kritikus viszonylag magas katalizátorkoncentrációnál, mert a katalizátorveszteség ebben az esetben nincs rendkívüli hatással a katalízis és a termékek minőségére. Másrészről, alacsony, például 100 ppm vagy kisebb katalizátorkoncentrációnál, csak néhányszor 10 ppm nagyságrendű elérhető katalizátorveszteség képez drámai abszolút katalizátoranyag- és emiatt katalizátoraktivitás-veszteséget. A következmény lényegesen

gyengébb termékminőség, szélesebb molekulatömeg-eloszlás és magasabb molekulatömegű frakciók. Ezzel szemben, meglepetéssel tapasztaltuk, hogy az új eljárásban, a nagyon alacsony katalizátorkoncentráció ellenére, ilyen problémák nem következtek be és nem romlott a termék minősége.

A találmánynak megfelelően, a diolokat vagy poliolokat együtt tápláljuk be etilén-xiddal, propilén-oxiddal, butilén-oxiddal vagy ezek elegyével, egy multifém-cianid-komplex katalizátor jelenlétében, egy függőleges, hőcserélőlapokat tartalmazó hengeres reaktorba, amely hőcserélőlapokon keresztül hőcserélő közeg áramlik, egy fúvóka segítségével, amely a felső reaktorrészben van elhelyezve és lefelé irányul, és visszatápláljuk a fúvókához egy, előnyösen az alsó reaktorrészben elhelyezett elvezető segítségével, egy szivattyús külsőkörön és egy kiegyenlítő tartályon keresztül.

A jelen találmánynak nincsenek megszorításai az alkalmazható multifém-cianid-komplex katalizátorral kapcsolatban; lehet az amorf, de előnyösen legalább részben, fő tömegében vagy teljesen kristályos. Amennyiben szükséges, a katalizátor hordozós.

Különösen előnyös multifém-cianid-komplex katalizátorok az



általános képletű vegyületek — ahol

M^1 jelentése legalább egy elem az alábbi csoportból: Zn(II), Fe(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II), V(III), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) és Cr(III),

M^2 jelentése legalább egy elem az alábbi csoportból: Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II) és Cr(II),

L^1 jelentése legalább egy ligandum a cianid, karbonil, a cianát, izocianát, nitril, tiocianát és a nitrozil közül,

X jelentése formiát anion, acetát anion vagy propionát anion,

L^2 jelentése legalább vízzel elegyedő ligandum az alkoholokból, aldehidekből, ketonokból, éterekből, poliéterekből, észterekből, karbamid-származékokból, amidokból, nitrilekből és szulfidokból álló csoportból,

a, b, d, e, f és g jelentése 0-nál nagyobb egész- vagy törtszám; és c, h és i jelentése egész- vagy törtszám nagyobb vagy egyenlő 0, a, b, c és d-vel, úgy megválasztva, hogy az elektrosemleges feltétel teljesüljön és

f és g értékét úgy választjuk meg, hogy teljesüljön az elektrosemleges feltétel —

amelyek röntgendiffrakciós diagrammjának legalább az alábbi d értékeknél reflexiója legyen:

0,610 nm $\pm$ 0,004 nm (6,10 Å $\pm$ 0,04 Å)

0,517 nm $\pm$ 0,004 nm

0,427 nm $\pm$ 0,002 nm

0,378 nm $\pm$ 0,002 nm

0,356 nm $\pm$ 0,002 nm

0,3004 nm $\pm$ 0,0007 nm

0,2590 nm $\pm$ 0,0006 nm

0,2354 nm $\pm$ 0,0004 nm

0,2263 nm $\pm$ 0,0004 nm,

ha X jelentése formiát anion;

amelyek röntgendiffrakciós diagramjának reflexiója van leg-
alább az alábbi d értékeknél:

0,520 nm $\pm$ 0,002 nm

0,480 nm $\pm$ 0,002 nm

0,375 nm $\pm$ 0,002 nm

0,360 nm $\pm$ 0,002 nm

0,346 nm $\pm$ 0,001 nm

0,2824 nm $\pm$ 0,0008 nm

0,2769 nm $\pm$ 0,0008 nm

0,2068 nm $\pm$ 0,0007 nm

0,2398 nm $\pm$ 0,0006 nm,

ha X jelentése acetát anion; és

amelyek röntgendiffrakciós diagramjának reflexiója van leg-
alább az alábbi d értékeknél:

0,559 nm $\pm$ 0,005 nm

0,540 nm $\pm$ 0,004 nm

0,408 nm $\pm$ 0,002 nm

0,394 nm $\pm$ 0,002 nm

0,376 nm $\pm$ 0,002 nm

0,3355 nm $\pm$ 0,0008 nm

0,3009 nm $\pm$ 0,0007 nm

0,2704 nm $\pm$ 0,0006 nm

0,2381 nm $\pm$ 0,0004 nm,

ha X jelentése propionát anion; vagy

amelyeknek monoklin kristályrendszerük van, ha X jelentése
acetát anion.

Ilyen multifém-cianid-komplex katalizátorokat ismertetnek a DE-A-19742978 számú szabadalmi leírásban.

Cink-kobalt típusú multifém-cianid-komplex katalizátort különösen előnyösen alkalmazunk.

A multifém-cianid-komplex katalizátort előnyösen alkalmazzuk kevesebb, mint 250 ppm, különösen előnyösen kevesebb, mint 100 ppm, különösen kevesebb, mint 50 ppm mennyiségben az előállítandó termék tömegére vonatkoztatva.

A jelen találmánynak megfelelően, az eljárást egy függőleges hengeres reaktorban hajtjuk végre, amely reaktor tartalmaz egy fúvókát, amely a felső reaktorrészben van elhelyezve, amely lefelé van irányítva és amelyen keresztül a kiindulási anyagokat és a reakcióelegyet tápláljuk be, és tartalmaz egy elvezetőt, előnyösen az alsó reaktorrészben, amelyen keresztül a reakcióelegyet visszatápláljuk a fúvókához egy szivattyús körben egy kiegyenlítő tartályon keresztül, tartalmaz egy koncentrikus vezetőcsövet, amely a reaktorvégek kivételével a reaktor teljes hosszán végighúzódik, és gyűrű alakú térben integrált hőcserélőt tartalmaz.

Ilyen reaktort ismertetnek, például az 19854637.8 számú német szabadalmi bejelentésben.

Egy ilyen reaktorban, egy belső hurokáram alakul ki a vezetőcsőben lévő lefelé irányuló fúvókán keresztül a tetőtől az aljáig és az aljától a tetejéig a vezetőcső és a reaktor belseje közötti gyűrű alakú térben. A reakcióelegy túlnyomó része ebben a belső hurokáramban szállítódik és csak a reakcióelegy kis részét szivattyúzzuk a külső körön keresztül és a fúvókán keresz-

túl biztosítja, hogy a hurokáramlás fennmaradjon.

A belső hurokáramlás térfogat-áramlási sebességének aránya a külső szivattyúzott reakcióelegyhez viszonyítva 2-30, előnyösen 5-10.

A belső hurokáramlás magas hőmérsékletállandójú ideális keveredést biztosít olyan, alkilénben koncentrált zónák nélkül, ahol lokális túlhevülés következhet be a nagyobb sebességek következtében. Azonkívül, a gyűrű alakú térben integrált hőcserélő eszközökkel a reaktor hőjét annak keletkezési helyén távolítjuk el, a reakció nagyobb izotermális jellegét eredményezve, azaz nagyon kis hőmérséklet-gradienst eredményezve a reaktor teljes magasságában. Az új eljárással összhangban, a reakciósebesség korlátozásait a tömegátvitellel vagy a hőtranszporttal így látszólag teljesen meg tudjuk szüntetni. A másodlagos reakciók, amelyeket egyébként a reakciórendszerben lévő hőmérséklet-gradiensek elősegítenek, látszólag teljesen el vannak nyomva.

Az előnyös eljárási változatban, amelyben a reakcióelegy túlnyomó többsége a belső hurokáramban szállítódik és csak a reakcióelegy egy kis részét szivattyúzzuk kívül, lényegesen kisebb mennyiségű katalizátort cirkuláltatunk időegység alatt a cirkuláltató szivattyúval. Ez a katalizátoron a mechanikai feszültség csökkenéséhez és emiatt hosszabb élettartamhoz vezet.

Egy előnyös megvalósításban, a koncentrikus vezetőcsőnek a keresztmetszete a reaktor keresztmetszetének $1/10$ és fele között van. A fúvókát, előnyösen a vezetőcső felső vége felett helyezük el, nevezetesen a vezetőcső átmérőjének $1/8$ -da és a vezetőcső átmérője közötti távolságra, vagy a vezetőcsőbe a vezetőcső

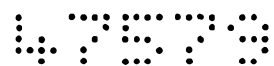
átmérőjének többszörösének megfelelő mélységbe süllyesztjük.

Rendszerint a vezetőcsövet egy egyszerű csőként tervezzük, azonban szintén lehetőség van a vezetőcsövet csőszerű lemez típusú hőcserélőként vagy hűtőcső-kígyóként megtervezni.

Előnyösen, egy ütközőlemezt helyezünk el a vezetőcső alsó vége alatt, előnyösen egy vezetőcső átmérőnyire attól a reaktortérben. Az ütközőlemez, a koncentrikus vezetőcsővel együtt, stabilizálja a reaktorban a belső hurokáramot. Az áramlás megfordításán felül, az ütközőlemez biztosítja, hogy buborék ne sodródjon a külső körbe, és az ne veszélyeztesse a szivattyút.

A gyűrű alakú térbe integrált hőcserélőket előnyösen úgy tervezzük, hogy amennyire csak lehetséges, ne gátolja a belső hurokáramlást, és ne növelje az esetleges turbulenciát. Az alkalmazott hőcserélők lehetnek például csövek, amelyeken keresztül egy hűtőközeg áramlik, és amelyeket előnyösen a reaktorfallal párhuzamosan rendezünk el; lemez típusú hőcserélők, amelyek a reaktorfallal szintén párhuzamosan vannak elhelyezve, vagy a fenékhez közvetlen közeli forralócső, vagyis olyan közönséges csövek (field tubes), amelyeket, például az EP-A-2630135 számú szabadalmi leírásban ismertetnek. Amikor ilyen csöveket alkalmazunk, lehetőség van a kapott gőzt eljárási gőzként alkalmazni.

A fúvókát előnyösen egy anyagból alakítjuk ki. Ebben az eljárási változatban, csak a folyékony reakcióelegyet és gázt, például nitrogént permetezzük be, és a folyadékszint feletti gáztérből az alkilén-oxidokat a folyékony reakcióelegybe diszpergáljuk. Továbbá, egy vagy több gázalakú reagens betáplálására berendezéseket, előnyösen egy vagy több, különösen 1-3 gyűrűsze-



rú, különösen az alsó reaktorrészben vagy a reaktor teljes magasságában elosztott többnyílású csövet biztosíthatunk a vezetőcső és reaktorbelső közötti gyűrűszerű térben. Egy anyagból készült fúvóka előnye annak egyszerű tervezése.

A reakció előrehaladtával a reakcióelegy térfogati tágulásának felvétele céljából szükség van a külső körben egy kiegyenlítő tartályra. Az alkalmazott kiegyenlítő tartály lehet egy statikus keverő vagy egy kevert reaktoredény, amelyben a reakcióelegy ideálisan kevert elegy. A reakció kezdetén, a kiegyenlítő tartály üres és az iniciátort kezdetben a multifém-cianid-komplex katalizátorral együtt visszük a reaktorba. A ciklusidő csökkentése céljából a katalizátor inicializálását, vagyis a katalizátor aktiválását az alkilén-oxidokkal elvégezhetjük egy különálló tartályban. Az inicializálás után, az aktív multifém-cianid-komplex katalizátor/iniciátor elegyet a katalizátor aktivitásának lényeges csökkenése nélkül tovább hígíthatjuk. Abból a célból, hogy képes legyen a rugalmas habpoliolok esetében várható 3-100, előnyösen 5-50 szeres térfogati tágulást felvenni, a tartálynak nagyobbnak kell lennie, mint a megfelelő tényezővel megszorzott reaktortérfogat. A multifém-cianid-komplex katalizátor nagy aktivitásának köszönhetően nem valószínű az alkilén-oxid felgyülemzése a tartályban, miután az alkilén-oxid teljesen elreagál a reaktorban magában. A kiegyenlítő tartályban lévő nyomást nitrogén segítségével állandó értéken tartjuk. A hő elvezetése nem szükséges, mivel a hő a reaktorban elhasználódik. Az alkoxidálás befejezése után a reaktort és a kiegyenlítő tartályt leürítjük, és a terméket további feldolgozásnak vetjük

alá.

A reaktorban a reakciót 90-200°C-on és 1-50 bar nyomáson hajtjuk végre.

Különösen előnyösen, a reakciót 110-140°C-on és 2-10 bar nyomáson hajtjuk végre.

Az energia bevitel előnyösen 15-30 kW/l a fúvókánál és 3-10 kW/l a teljes reakciórendszerben.

A különálló reagensek diszpergálásával és más reakcióparaméterekkel történő kombinációban, az összes komponenst alacsony szubsztrát koncentrációnál és nagy tömegátviteli koefficienssel alaposan összekeverjük és nagy térfogat-fajlagos fázisok közötti felületeket érünk el. A gyűrűszerű térben a hőcserélők elrendezése, amely előnyösen párhuzamos a reaktorfalakkal, azt eredményezi, hogy látszólag teljesen mentes a reaktortartalomban lévő gradiensektől a reakcióhőmérséklet vonatkozásában. A lokális túlhevülés elkerülésével, a másodlagos reakciókat lényegében elnyomjuk és a katalizátor deaktiválódását lényegében elkerüljük. Következésképpen, nagy tér-idő kihasználtságot érünk el a termékminőség javulásával együtt.

A jelen találmányt még részletesebben mutatjuk be a megvalósításokra történő hivatkozással.

Példák:

12 m³-es henger alakú reaktort használtunk, a vezetőcső hossza 5,80 m és átmérője 0,2 m volt. 460 db közönséges (field tube) 6,50 m hosszú és 3 cm belsőátmérőjű csöveket használtunk hőcserélőként a gyűrű alakú térben. 2,49kg/s propilén-oxidot és 0,2 kg/s 400 g/mól molekulatömegű poliéterolt tápláltunk folya-

matosan a reaktorba.

A multifém-cianid-komplex katalizátor előállítását kétlépes eljárásban valósítottuk meg, amelyben először a savat és ezután a katalizátort kaptuk meg csapadék formájában. Erre a célra, 7 liter erősen savas ioncserélőt, amely nátrium-formájú, a Rohm & Haas által gyártott Amberlite® 252 volt, tettünk az 1 m hosszú és 7,7 l térfogatú ioncserélő oszlopba, ezután átalakítottuk savformájúvá 10%-os erős óránként 2 ágytérfogatnyi sósavnak az ioncserélő oszlopon történő átbocsátásával 9 órán keresztül, amíg a nátriumtartalom <1 ppm-re cserélődött. Az ioncserélőt ezután vízzel mostuk át. A regenerált ioncserélőt ezután lényegében alkálifém-mentes hexaciano-kobaltsav előállítására használtuk. Ebből a célból, 0,24 mólos kálium-hexaciano-kobaltát vizes oldatot juttattunk át az ioncserélő oszlopon óránként egy ágytérfogatnyi sebességgel. 2,5 ágytérfogat után, kálium-hexaciano-kobaltát oldatról vízre váltottunk át. A kapott 2,5 ágytérfogatnak átlagosan 4,5 tömeg%-os hexaciano-kobaltsav-tartalma és alkálifémtartalma <1 ppm volt.

A katalizátor készítéséhez, 8553,5 g cink-acetát oldatot (cink-acetát-hidrát-tartalom: 8,2 tömeg%, Pluronic® PE6200, azaz etilén-oxid és propilén-oxid blokk-kopolimerének tartalma, amelyet a kristály morfológiájának szabályozására használtunk: 1,3 tömeg%) adtunk ezután kiindulásként egy 20 l-es reaktorba, és melegítettünk 60°C-ra keverés közben. 9956 g hexaciano-kobaltsav oldatot (kobalttartalom 9 g/l, Pluronic® PE 6200 tartalom: 1,3 tömeg%) adtunk ezután hozzá 20 perc alatt 60°C-on folyamatos keverés közben. A kapott szuszpenziót 60°C-on további 60 percen át kevertettük. Ez-

után, az így kapott szilárd anyagot leszűrtük, és szűrőpogácsa térfogatnyival 6-szor mostuk át. A nedves szűrőpogácsát ezután 400 g/mól molekulatömegű polipropilénglikolban diszpergáltuk.

Az így kapott diszperziót katalizátorként használtuk. A katalizátorkoncentráció 60 ppm volt, és a reaktorhőmérsékletet $125 \pm 0,2^\circ\text{C}$ -on tudtuk tartani a teljes reaktorhossz mentén. Az elért átlagos molekulatömeg 5200 g/mól volt és nagy molekulatömegű komponenst nem észleltünk. Az elért tér-idő kihasználtság maximális értéke $807 \text{ kg/m}^3/\text{óra}$ volt.

Egy hasonló összehasonlító kísérletben egy 200 l-es külső hőcserélős kevert üstreaktorban a maximális tér-idő kihasználtság, amit elértünk $450 \text{ kg/m}^3/\text{óra}$ volt ugyanolyan katalizátorkoncentrációnál, a korlátozott hőelvonó kapacitás következtében. Mindkét esetben, 0,04 ppm cikloacetál-tartalmat, 0,005 mekv/g telítetlen komponens-tartalmat értünk el. Egy teljesen szimmetrikus molekulatömeg-eloszlást kaptunk.

Egy összehasonlító kísérletben KOH katalízis mellett (0,3 tömeg%), $105 \text{ kg/m}^3/\text{óra}$ tér-idő kihasználtságot értünk el egy hasonló szintézisben, miközben a cikloacetál-tartalom 4,8 ppm volt és a telítetlen komponensek koncentrációja 0,061 mekv/g volt. Ezenkívül, nagy molekulatömegű komponenseket figyeltünk meg.

Az új eljárás így nagy tér-idő kihasználtságot tett lehetővé ugyanolyan termékminőség mellett.

A kísérletet kiegyenlítő tartállyal rendelkező reaktorral megismételtük és ugyanolyan tulajdonságú terméket kaptunk. A tér-idő kihasználtság $790 \text{ kg/m}^3/\text{óra}$ volt figyelmen kívül hagyva a reaktor néhányszoros feltöltését és leürítését.



Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás poliéter-poliolok előállítására diolok vagy poliolok etilén-oxiddal, propilén-oxiddal, butilén-oxiddal vagy ezek keverékével egy multifém-cianid-komplex katalizátor jelenlétében való reagáltatásával, amely eljárásban a reakciót egy olyan függőleges hengeres reaktorban hajtjuk végre, amely tartalmaz egy, a felső reaktorrészben elhelyezett fúvókát a fúvóka lefelé van irányítva, amelyen keresztül a kiindulási anyagokat és reakcióelegyet tápláljuk be; és tartalmaz egy elvezetőt, előnyösen az alsó reaktorrészben, amelyen keresztül a reakcióelegyet visszavezetjük a fúvókához a külső körben egy szivattyún, egy kiegyenlítő tartályon keresztül; tartalmaz egy koncentrikus vezetőcsövet, amely végignyúlik a teljes reaktorhosszon a reaktorvégek kivételével; és tartalmaz egy, a gyűrű alakú térbe integrált hőcserélőt.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, amelyben a koncentrikus vezetőcső keresztmetszeti területe a reaktor keresztmetszeti területének $1/10$ -e és a fele között van, és amelyben a fúvókát a vezetőcső felső vége felett helyezzük el, előnyösen a vezetőcső átmérőjének $1/8$ és a vezetőcső átmérőjének megfelelő távolságra, vagy a vezetőcsőbe helyezzük a vezetőcső átmérőjének többszörösének megfelelő mélységbe.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, amelyben a reakcióelegy túlnyomó, a kívül cirkuláltatott reakcióelegy 2-30-szorosának, előnyösen 5-10-szeresének megfelelő része belső hurokáramban áramlik a vezetőcsövön keresztül a tetőtől a fenéig



és a vezetőcső valamint a reaktor belső fala közötti gyűrű alakú téren keresztül a fenéktől a tetejéig.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, amelyben a reakciót 90-200°C-on és 2-50 bar nyomáson hajtjuk végre.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, amelyben a reakciót 110-140°C-on és 2-10 bar nyomáson hajtjuk végre.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, amelyben a multifém-cianid-komplex katalizátort kisebb, mint 250 ppm, előnyösen kisebb mint 100 ppm, még előnyösebben kisebb mint 50 ppm koncentrációban használjuk az előállítandó termék tömegére vonatkoztatva.

7. Az 1-6. igénypont bármelyike szerinti eljárás, amelyben a fúvóka egy anyagból készült fúvóka, és amelyben továbbá, kívánt esetben egy berendezést egy vagy több gázalakú reagens betáplálására, előnyösen egy vagy több, különösen 1-3, főleg az alsó reaktorrészben vagy a reaktor magassága mentén elosztott több nyílással rendelkező gyűrű alakú csövet biztosítunk a vezetőcső és a reaktor belső fala közötti gyűrű alakú térben.

8. Az 1-7. igénypont bármelyike szerinti eljárás, amelyben egy ütközőlemezt helyezünk el a reaktorrészben a vezetőcső alsó vége alatt, előnyösen a vezetőcső átmérőjének megfelelő távolságra.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, amelyben a multifém-cianid-komplex katalizátor egy



általános képletű vegyület, ahol

M^1 jelentése legalább egy elem az alábbi csoportból: Zn(II), Fe(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II),

Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II),
W(IV), W(VI), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II),
V(III), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) és Cr(III),

M^2 jelentése legalább egy elem az alábbi csoportból: Fe(II),
Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III),
Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II) és Cr(II),

L^1 jelentése legalább egy ligandum a cianid, karbonil, a cianát,
izocianát, nitril, tiocianát és a nitrozil közül,

X jelentése formiát anion, acetát anion vagy propionát anion,

L^2 jelentése legalább vízzel elegyedő ligandum az alkoholokból,
aldehidekből, ketonokból, éterekből, poliéterekből, észte-
rekből, karbamid-származékokból, amidokból, nitrilekből és
szulfidokból álló csoportból,

a, b, d, e, f és g jelentése 0-nál nagyobb egész- vagy törtszám; és
c, h és i jelentése egész- vagy törtszám nagyobb vagy egyenlő 0,
a, b, c és d-vel, úgy megválasztva, hogy az elektrosemleges
feltétel teljesüljön; és

f és g értékét úgy választjuk meg, hogy teljesüljön az elektro-
semleges feltétel; és

amelyek röntgen-diffrakciós diagrammjának legalább az alábbi d
értékeknél reflexiója legyen:

0,610 nm $\pm$ 0,004 nm (6,10 Å $\pm$ 0,04 Å)

0,517 nm $\pm$ 0,004 nm

0,427 nm $\pm$ 0,002 nm

0,378 nm $\pm$ 0,002 nm

0,356 nm $\pm$ 0,002 nm

0,3004 nm $\pm$ 0,0007 nm

$0,2590 \text{ nm} \pm 0,0006 \text{ nm}$

$0,2354 \text{ nm} \pm 0,0004 \text{ nm}$

$0,2263 \text{ nm} \pm 0,0004 \text{ nm},$

ha X jelentése formiát anion;

amelyek röntgen-diffrakciós diagramjának reflexiója van legalább az alábbi d értékeknél:

$0,520 \text{ nm} \pm 0,002 \text{ nm}$

$0,480 \text{ nm} \pm 0,002 \text{ nm}$

$0,375 \text{ nm} \pm 0,002 \text{ nm}$

$0,360 \text{ nm} \pm 0,002 \text{ nm}$

$0,346 \text{ nm} \pm 0,001 \text{ nm}$

$0,2824 \text{ nm} \pm 0,0008 \text{ nm}$

$0,2769 \text{ nm} \pm 0,0008 \text{ nm}$

$0,2068 \text{ nm} \pm 0,0007 \text{ nm}$

$0,2398 \text{ nm} \pm 0,0006 \text{ nm},$

ha X jelentése acetát anion; és

amelyek röntgen-diffrakciós diagramjának reflexiója van legalább az alábbi d értékeknél:

$0,559 \text{ nm} \pm 0,005 \text{ nm}$

$0,540 \text{ nm} \pm 0,004 \text{ nm}$

$0,408 \text{ nm} \pm 0,002 \text{ nm}$

$0,394 \text{ nm} \pm 0,002 \text{ nm}$

$0,376 \text{ nm} \pm 0,002 \text{ nm}$

$0,3355 \text{ nm} \pm 0,0008 \text{ nm}$

$0,3009 \text{ nm} \pm 0,0007 \text{ nm}$

$0,2704 \text{ nm} \pm 0,0006 \text{ nm}$

$0,2381 \text{ nm} \pm 0,0004 \text{ nm},$

ha X jelentése propionát anion;

vagy amelyeknek monoklin kristályrendszerük van, ha X jelentése acetát anion.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, amelyben a multifém-cianid-komplex katalizátor lényegében vagy teljesen kristályos.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, amelyben cink-kobalt típusú multifém-cianid-komplex katalizátort alkalmazunk.

A meghatalmazott:

MSBO. 7879
H-801
Tél. 7879

