



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103249747 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 14

(21) 申请号 201180058069. 4

(22) 申请日 2011. 09. 30

(30) 优先权数据

61/388, 785 2010. 10. 01 US

61/393, 549 2010. 10. 15 US

61/393, 541 2010. 10. 15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2011/050616 2011. 09. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02012/040859 EN 2012. 04. 05

(71) 申请人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

申请人 朗盛公司

(72) 发明人 格雷戈里·J·E·戴维森

吉勒斯·阿森奥尔特

托马斯·弗林格尔

拉尔夫-英戈·申克尔

凯文·库尔巴巴 杰茜卡·李·沃森

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 张英 刘书芝

(51) Int. Cl.

C08F 10/10 (2006. 01)

C07C 7/12 (2006. 01)

C08F 2/00 (2006. 01)

C07C 11/09 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

来自可再生源的异丁烯聚合物

(57) 摘要

本发明涉及由可再生源制备异丁烯的方法及其在可再生聚合物制备中的用途。本发明也公开了利用微孔吸附材料纯化异丁烯,选择性去除1-丁烯、顺式-2-丁烯和反式-2-丁烯,以及低聚纯化的液体异丁烯生产二异丁烯和三异丁烯。

1. 一种制备可再生聚异丁烯聚合物的方法,包括:
 - a) 提供包含异丁烯和一种或多种直链丁烯的烯烃混合物,其中所述烯烃混合物获自可再生烃源;
 - b) 将所述烯烃混合物与具有有效孔道为 $5\text{\AA}\sim 5.4\text{\AA}$ 的吸附剂微孔材料接触,其中所述直链丁烯选择性地吸附于所述微孔材料;
 - c) 从与所述微孔材料的接触分离出所述异丁烯;和
 - d) 聚合所述可再生异丁烯而获得所述可再生聚合物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述步骤d)包括在其他单体存在下聚合异丁烯而形成异丁烯的共聚物。
3. 根据权利要求2的方法,其中所述共聚物是丁基橡胶。
4. 根据权利要求1~3任一项所述的方法,进一步包括:
 - i) 提供包含一种或多种获自所述可再生烃源的丁醇的醇混合物;
 - ii) 将所述醇混合物与脱水催化剂接触,由此形成包含一种或多种直链丁烯和异丁烯的所述烯烃混合物。
5. 根据权利要求1~4任一项所述的方法,其中所述聚合在阳离子聚合条件下进行实施。
6. 根据权利要求1~5任一项所述的方法,其中所述烯烃混合物与所述微孔材料接触约1小时至约24小时。
7. 根据权利要求1~6任一项所述的方法,其中所述微孔材料包括氧化铝-硅酸盐。
8. 根据权利要求1~6任一项所述的方法,其中所述烯烃混合物处于液态。
9. 根据权利要求1~6任一项所述的方法,其中所述烯烃混合物处于气态。
10. 通过根据权利要求1~9任一项所述的方法制备的可再生聚合物。
11. 一种聚异丁烯聚合物,包含源自于可再生烃源的异丁烯单元并具有大于0%的总生物基含量。
12. 根据权利要求11所述的聚合物,包含大于20%,优选大于40%,更优选大于60%,甚至更加优选大于80%的总生物基含量。
13. 一种制备高纯度可再生异丁烯的方法,包括:
 - a) 提供包含异丁烯和一种或多种直链丁烯的烯烃混合物,其中所述烯烃混合物获自可再生烃源;
 - b) 将所述烯烃混合物与具有有效孔道为 $5\text{\AA}\sim 5.4\text{\AA}$ 的吸附剂微孔材料接触,其中所述直链丁烯被所述微孔材料选择性吸附;和
 - c) 从与所述微孔材料的接触分离出所述可再生异丁烯。
14. 根据权利要求13所述的方法,进一步包括:
 - iii) 提供包含获自所述可再生烃源的一种或多种丁醇的醇混合物;
 - iv) 将所述醇混合物与脱水催化剂接触,由此形成包含一种或多种直链丁烯和异丁烯的所述烯烃混合物。
15. 根据权利要求13或14所述的方法,其中所述一种或多种丁醇通过玉米生物质发酵而制备。

16. 根据权利要求 13 ~ 15 任一项所述的方法,其中所述烯烃混合物与所述微孔材料接触约 1 至约 24 小时。

17. 根据权利要求 13 ~ 16 任一项所述的方法,其中所述微孔材料包括氧化铝-硅酸盐。

18. 根据权利要求 13 ~ 16 任一项所述的方法,其中所述烯烃混合物处于液态。

19. 根据权利要求 13 ~ 16 任一项所述的方法,其中所述烯烃混合物处于气态。

20. 通过根据权利要求 13 ~ 19 任一项所述的方法制备的高纯度可再生异丁烯。

21. 一种用于制备一种或多种低聚异烯烃的方法,包括:

a) 将包含所述异烯烃的反应混合物在适合异烯烃低聚的条件下与吸附剂微孔材料接触,基于烯烃的临界直径,所述吸附剂微孔材料具有优先吸附直链烯烃而排除异烯烃的有效孔径,和

b) 从与所述微孔材料的接触分离出所述低聚异烯烃。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中所述吸附剂微孔材料具有约 3\AA ~ 约 10\AA 的有效孔道。

23. 根据权利要求 21 或 22 所述的方法,其中所述异烯烃是异丁烯。

24. 根据权利要求 21 ~ 23 任一项所述的方法,其中所述低聚异烯烃包括二异丁烯和三异丁烯中的至少一种。

25. 根据权利要求 21 ~ 24 任一项所述的方法,其中所述微孔材料包括氧化铝-硅酸盐。

26. 根据权利要求 21 ~ 25 任一项所述的方法,其中所述异烯烃与所述吸附剂微孔材料接触超过 24h。

27. 根据权利要求 21 ~ 26 任一项所述的方法,其中所述反应温度为 15°C ~ 250°C 。

28. 根据权利要求 21 ~ 26 任一项所述的方法,其中所述低聚在室温下进行。

29. 根据权利要求 21 ~ 28 任一项所述的方法,其中通过含水料浆测定,所述吸附剂微孔材料的 pH 为 8 ~ 11。

来自可再生源的异丁烯聚合物

技术领域

[0001] 本发明一般涉及可再生聚合物的制备,具体而言涉及获自可再生异丁烯单体的聚合物。本发明还涉及从一种烯烃混合物中选择性分离异丁烯,以及低聚所述纯化的异丁烯。

背景技术

[0002] 异丁烯(也称之为异丁烯或 2-甲基丙烯)是一种具有重大工业重要性的烃。异丁烯用作生产各种产品的中间体。例如,在生产汽油氧化产物甲基叔丁基醚(MTBE)和乙基叔丁基醚(ETBE)中它分别与甲醇和乙醇反应。用丁烷烷基化生产异辛烷,这是另一种燃料添加剂。异丁烯也用于生产异丁烯醛。抗氧化剂如丁基化羟基甲苯(BHT)和丁基化羟基苯甲醚(BHA)都是通过苯酚采用异丁烯进行傅克烷基化生产。

[0003] 异丁烯与异戊烯聚合生产丁基橡胶,是一种异丁烯和异戊二烯的无规共聚物,其以优良的热稳定性,耐臭氧性和理想的润湿特性称著。目前丁基橡胶在工业上是利用源自石化源的异丁烯进行生产。在工业应用中使用的异丁烯通常是作为传统工业脱水过程,例如,在石油的热裂解过程的副产品进行制备的,其精制纯化是多步骤的能量密集型工艺过程。生产异丁烯的量根据石化原料的组成和工艺过程中所用的裂解类型而不同。这种物流通常的特征在于丁二烯含量高而丁烯含量低。在分离丁二烯后,该物流的其余部分包含不到 50%的异丁烯。油价波动致使异丁烯的石油基原料不可靠,而同时较轻的原油裂解在 C4 物流中已经可见异丁烯的总百分含量显著下降。

[0004] 因为石化来源的异丁烯获自复杂的烃混合物,因而通常在聚合之前有必要实施进一步的大量(且昂贵)的纯化。纯化的多步骤工艺过程是能量和资源密集型的。因此,能够直接提供相对纯的异丁烯并需要很少或不需要额外的纯化的工艺方法仍将是合乎需要的。

[0005] 有越来越多的环境担忧是,使用石油来源烃作为基础原料(例如,丁二烯或异戊二烯)会造成环境风险如全球变暖和污染,并加大对不可靠的石油供应的过度依赖。这些担忧增加了对环境友好的工艺方法和产品的需求。因此,对于利用单体如异丁烯的可再生(即,生物来源的)源和低能量化学工艺方法生产异丁烯基聚合物的低碳足迹解决方案存在需要。

[0006] 还有一个关注的问题是来自石化基源的异丁烯未来供应将会不足以满足预测的需求而价格将上涨到了前所未有的水平。因此,目前还存在从低而可靠成本的环境友好的可再生源获取原料物质如异丁烯的来源的需要。

[0007] 美国申请 No. 12/711,919 (公布为 US2010/0216958A1) 公开了从可再生源获得的异丁醇在异戊二烯、丁二烯和异丁烯的制备中的用途。在其中公开的工艺中,异丁烯利用乙腈萃取从 1,3-丁二烯中分离出来,接着进行直链丁烯(1-丁烯,顺式-和反式-丁烯)脱氢(400°C,双催化剂系统 $-ZnFe_2O_4$ 和 $Co_9Fe_3BiMoO_{51}$)。该分离过程产生的异丁烯还有残余直链丁烯和痕量丁二烯。直链丁烯和 1,3-丁二烯已知在丁基橡胶的阳离子聚合中起到强效毒物/链转移剂的作用。百万分之几(ppm)的分数的量都可能影响所得到的聚合物的分子量,因此,需要高纯度的异丁烯原料。聚合所用的引发剂/共引发剂,尤其是用于制备丁基橡胶

的引发剂 / 共引发剂,对杂质是高度敏感的。

发明内容

[0008] 本发明的一个目的是提供由可再生源获得的异丁烯的聚合物。根据本发明的一个方面,提供了一种制备可再生聚异丁烯聚合物的方法,包括提供包含异丁烯和一种或多种直链丁烯(linear butenes)的烯烃混合物,其中烯烃混合物获自可再生烃源;将烯烃混合物与具有有效孔道为 $5\text{\AA} \sim 5.4\text{\AA}$ 的吸附剂微孔材料接触,其中直链丁烯选择性地吸附于微孔材料;从与微孔材料的接触分离出异丁烯;和聚合可再生异丁烯而获得可再生聚合物。

[0009] 根据本发明的一方面,提供了包含来源于可再生烃源的异丁烯单元并具有大于 0% 的总生物基含量(biobased content)的聚异丁烯聚合物。

[0010] 根据本发明的一方面,提供了一种制备高纯度可再生异丁烯的方法,包括提供包含异丁烯和一种或多种直链丁烯的烯烃混合物,其中烯烃混合物获自可再生烃源;将烯烃混合物与具有有效孔道为 $5\text{\AA} \sim 5.4\text{\AA}$ 的吸附剂微孔材料接触,其中直链丁烯选择性地吸附于微孔材料;和从与微孔材料的接触分离出可再生的异丁烯。

[0011] 根据本发明的一方面,提供了一种制备一种或多种低聚异烯烃(isoalkene)的方法,包括将含有异烯烃的反应混合物在适合异烯烃低聚的条件下与吸附剂微孔材料接触,吸附剂微孔材料具有有效孔径,基于烯烃的临界直径,优先吸附直链烯烃而排斥异烯烃,和从与微孔材料的接触分离出低聚异烯烃。

附图说明

[0012] 本发明现在将参照以下附图的方式进行描述,其中:

[0013] 图 1 图示说明了异丁醇脱水生产丁烯的反应路径;

[0014] 图 2 图示说明了获得可再生异丁烯和制备异丁烯基聚合物的工艺;

[0015] 图 3 图示说明了生物-异丁醇(由 GEVO 供应,通常组成:94% 异丁烯和 6% 直链丁烯:1- 丁烯,顺式-和反式-2- 丁烯)脱水之后的 GC/MS 迹线(trace);

[0016] 图 4 图示说明了用 5\AA UOP 分子筛处理去除直链丁烯之前(底部)和之后(顶部)的 GC/MS 迹线。

[0017] 图 5 图示说明了低聚纯化的异丁烯的 ^1H NMR 迹线。

具体实施方式

[0018] 本发明涉及由生物异丁醇获得高纯度异丁烯的简单工艺方法,这种高纯度异丁烯适用于聚合反应。

[0019] 本发明也涉及由经由简单而能量有效的纯化工艺获得的高纯度可再生异丁烯原料制备高分子量弹性体聚合物如丁基橡胶的改进方法。

[0020] 本发明进一步涉及包含来源于高纯度可再生异丁烯的重复单元并具有生物基含量大于 0% 的聚合物。

[0021] 本发明还涉及选择去除 1- 丁烯、顺式-2- 丁烯和反式-2- 丁烯,和低聚纯化的异丁烯生产二异丁烯和三异丁烯。

[0022] 本文中材料与化合物(如醇,烷基,烯烃,二烯烃等)有关的所用术语“可再生”或“生物基”是指获自“新碳”源的材料或化合物,这通过 ASTM 试验方法标识为 D6866,“Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis”测定,该方法以其全部内容结合于本文中作为参考。这种试验方法测定样品中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素之比并将其与标准 100% 生物基材料中的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素之比进行比较而得到样品的生物基百分含量。

[0023] “可再生”或“生物基”化合物能够采用热化学方法(例如,费托(Fischer-Tropsch)催化剂),生物催化剂(例如,发酵)或其它工艺方法制备,例如,正如本文中的描述。

[0024] 由可再生源制备异丁烯

[0025] 本发明提供了由可再生烃源获得高纯度异丁烯的简单工艺方法。在制备可再生异丁烯的方法的一个实施方式中,包含异丁烯和一种或多种直链丁烯的烯烃混合物获自可再生源并(以液态或气态)与选择性吸附直链丁烯的吸附剂微孔材料接触而由此提供纯异丁烯。

[0026] 异丁烯从直链组分中分离出来,要求吸附剂具有的孔径,基于丁烯的临界直径,优先吸附直链丁烯(即,1-丁烯,反式-2-丁烯和顺式-2-丁烯)而同时排除异丁烯。合适的微孔吸附剂具有 $5 \sim 5.4\text{\AA}$ 的标称孔径。在一个实施方式中,吸附剂的标称孔径为 5\AA 。

[0027] 在一个实施方式中,烯烃混合物获自醇混合物。

[0028] 在本发明方法的一个实施方式中,包含一种或多种丁醇的醇混合首先获自可再生烃源,其经历脱水条件而生成烯烃混合物,如图 1 所示,其随后与吸附剂微孔材料接触而获得高纯度可再生异丁烯。

[0029] 在一个实施方式中,醇混合物包括异丁醇。包含异丁醇的可再生醇混合物能够通过本领域内任何已知的方法制备,包括描述于美国公开号 No. 2010/0216958 中的方法,其结合于本文中作为参考。

[0030] 在一个实施方式中,包含异丁醇的醇混合物能够来源于发酵的玉米生物质。

[0031] 在一个实施方式中,烯烃混合物与微孔材料接触约 1 ~ 约 24h。在一个实施方式中,烯烃混合物与微孔材料接触约 6 ~ 约 24h。在一个实施方式中,烯烃混合物与微孔材料接触约 24h。

[0032] 在一个实施方式中,适用于本发明方法的吸附剂微孔材料包括碱金属铝-硅酸盐,例如氧化铝-硅酸盐。在一个实施方式中,氧化铝-硅酸盐具有化学式 $M_x[(A\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}]$, 其中 $M=\text{Ca}, \text{Na}$, 特别是,具有化学式 $\text{Ca}_4, 5\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\text{XH}_2\text{O}$ 。微孔材料能够是粉末或丸粒形式。在一个实施方式中,微孔材料是分子筛形式。

[0033] 在一个实施方式中,吸附剂微孔材料具有低于 11 的 pH,这通过含水料浆测定。在一个实施方式中,微孔材料的 pH 超过 8,这通过含水料浆测定。在一个实施方式中,吸附剂微孔材料的 pH 为约 8 ~ 约 11,这通过含水料浆测定。

[0034] 本文中对于异丁烯的上下文所用的术语“高纯度”是指异丁烯至少约 99.2% 的纯度。在一个实施方式中,经由本发明的工艺方法获得的异丁烯为至少 99.8% 的纯度。在一个实施方式中,异丁烯为至少约 99.99% 的纯度。

[0035] 可再生异丁烯聚合物的制备

[0036] 本发明的可再生高纯度异丁烯能够利用适用于源自于石化源的异丁烯的相同技

术聚合成有用的聚合物,包括合成橡胶。在一个实施方式中,本发明涉及制备包含聚异丁烯的可再生聚合物的方法,其包括获得一种源自可再生烃源的包含异丁烯和一种或多种直链丁烯的烯烃混合物,将烯烃混合物与具有有效孔道为 $5\text{\AA} \sim 5.4\text{\AA}$ 的吸附剂微孔材料接触(其中直链丁烯选择性地吸附于微孔材料),将异丁烯从与微孔材料的接触分离出来,和聚合可再生异丁烯而获得可再生聚合物。

[0037] 聚合和回收含可再生异丁烯的聚合物根据适合这种单体聚合工艺方法的各种方法进行。这包括在排除空气和其它大气杂质,尤其是氧和水分的条件下的间歇式操作,半连续式操作,或连续操作。这种异丁烯单体的聚合也可以在许多不同聚合反应器系统,包括但不限于本体聚合、气相聚合、溶液聚合、悬液聚合、乳液聚合和沉淀聚合系统中进行实施。

[0038] 聚合反应能够采用大批不同的聚合引发剂或催化剂体系引发。所用的引发剂或催化剂体系将取决于所要合成的包含异丁烯的聚合物的所需特性。例如,包含异丁烯的聚合物能够采用自由基引发剂、氧化还原引发剂或阳离子型引发剂制备。优选的引发剂或催化剂体系将取决于所需的聚合物微结构、分子量、分子量分布和链支化。优选的引发剂也取决于异丁烯是均聚还是与其它单体发生共聚。在共聚物的情况下,所用引发剂也将取决于是否需要制备的聚合物具有衍生于具体单体的重复单元的无规、非无规或锥形分布。

[0039] 异丁烯的聚合也可以在反应条件下是液体并相对惰性的合适有机溶剂中进行。合适有机溶剂的某些代表性实例包括烷烃如戊烷、异辛烷、环己烷、甲基环己烷、异己烷、正庚烷、正辛烷、正己烷和卤代烷烃如氯甲烷和氯仿。

[0040] 聚合通常经过实施而获得单体转化成聚合物的高转化率。增量单体加成,或链转移剂,可以使用而避免过度凝胶形成。这种次要的修改也属于相关技术领域内技术人员知识范畴。在完成聚合之后,聚合物从聚合物的料浆或溶液中回收。简单的过滤就足以从稀释剂中分离出聚合物。从稀释剂中分离出聚合物的其它方式方法都可以采用。这种聚合物可以独立进行处理或在反应混合物中进行调浆,而分离出残余物。这种处理可以采用醇如甲醇、乙醇或异丙醇,采用酸化的醇,或采用其它类似的极性液体。在许多情况下,这种聚合物在烃溶剂中获得而聚合物能够通过采用酸化醇,例如快速搅拌的甲醇或含 2% 的盐酸的异丙醇凝结(coagulation)而回收。在这种初始凝结之后,聚合物就可以用合适的液体如甲醇进行冲洗。

[0041] 异丁烯也可以与一种或多种其它共聚单体进行共聚而制成有用的共聚物。根据所包含的异丁烯和其它所涉及的单体的相对用量,在这种聚合方案或反应条件中可以进行某些必要的调节,才能获得满意的聚合物生成速率。本发明实践中有用的共聚单体实例包括二烯烃单体,如 1,3-丁二烯、己二烯、异戊二烯等。乙烯基单体也能够与异丁烯进行共聚而制成有用的聚合物。这种乙烯基单体包括苯乙烯、 $[\alpha]$ -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、氯乙烯、醋酸乙烯、偏氯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、乙烯基吡啶、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸、衣康酸和丙烯酸。不同共聚单体的混合物也能够按照不同水平使用。

[0042] 这种聚合作用能够在一个聚合反应器或系列聚合反应器中实施。聚合区将通常提供搅拌而保持单体、聚合物、引发剂和改性剂在该聚合区的整个有机溶剂中充分分散。这种连续聚合作用通常都在多个反应器系统中进行。所合成的橡胶状聚合物连续从聚合区中排出。

[0043] 在一个实施方式中,本发明的可再生异丁烯与异戊二烯在阳离子聚合条件下进行

共聚,其中采用任何传统稀释剂/溶剂的传统聚合方法与步骤都能够使用。在一个实施方式中,聚合溶剂包括氯甲烷、氯仿、己烷或任何以上讨论的其它溶剂。

[0044] 聚合反应能够采用强质子酸或路易斯酸作为产阳离子引发剂(cationogenic initiator)进行引发。在一个实施方式中,路易斯酸能够结合 H₂O、一种或多种醇、一种或多种质子酸和其它本领域内已知的 H⁺ 源进行使用。

[0045] 质子酸的非限制性实例有 HCl、H₂SO₄、HNO₃、CF₃SO₃H、H₃PO₄ 和 HClO₄。路易斯酸非限制性实例有 BF₃、BCl₃、AlCl₃ 和 SbF₃。

[0046] 在一个实施方式中,使用 AlCl₃/H₂O 作为产阳离子引发剂。在一个实施方式中,这种引发剂包括能够采用本领域内已知的活化剂引发阳离子聚合的弗里德尔-克拉夫茨(傅-克, Friedel-Crafts) 催化剂。

[0047] 产阳离子引发剂在聚合稀释剂/溶剂中能够是可溶的而可以本身提供于或溶解于催化剂溶剂中。在这种情况下,催化剂溶剂和聚合稀释剂能够相互混溶。这种催化剂溶剂可以包含氯甲烷、氯仿或己烷。在一个实施方式中,这种催化剂溶剂与聚合稀释剂是相同的。

[0048] 在一个实施方式中,溶解于催化剂溶剂中的合适产阳离子引发剂是氯化铝(AlCl₃)的氯甲烷溶液。产阳离子引发剂可以通过合适的质子源,如水或盐酸(HCl)进行活化。

[0049] 本发明的关键是产生足够分子量的可再生异丁烯基聚合物(isobutene-based polymer)。聚合条件可以修改而改变分子量。在本发明的一个实施方式中,这种异丁烯基聚合物具有 100 ~ 2000kg/mol 的分子量(Mw)。在一个实施方式中,异丁烯基的聚合物的分子量(Mw)为 300 ~ 800kg/mol。在一个实施方式中,异丁烯基的聚合物的分子量(Mw)为 400 ~ 600kg/mol。

[0050] 在一个实施方式中,本发明的异丁烯基聚合物包含 1.5 ~ 6 的多分散性(Mw/Mn)。

[0051] 本发明的异丁烯基聚合物预想并不仅限于任何一种异丁烯基聚合物或共聚物。通过改变聚合反应中的单体进料,这种异丁烯基的聚合物可以是聚异丁烯的均聚物,或与任何阳离子可聚合单体的共聚物或三聚物。

[0052] 生物基含量的鉴定

[0053] 采用本发明异丁烯制备的所有聚合物类型都可以鉴定为采用并非源自石化源的异丁烯制备而成。另外,本发明含异丁烯的聚合物也能够与来自天然源的含异丁烯聚合物,如天然橡胶区别开。因此,本发明含异丁烯的聚合物在分析上可以鉴定为来自生物可再生的环境友好的源。

[0054] 物质可再生基碳含量的评价能够通过标准试验方法,例如,采用放射碳和同位素比率质谱分析进行实施。ASTM 国际(官方已知为美国试验与材料学会(American Society for Testing and Materials))已经建立了评价材料生物基含量的标准方法。这种 ASTM 方法标识为 ASTM-D6866。

[0055] 采用 ASTM-D6866 推导“生物基含量”是建立在放射性碳年代测定相同概念上的,但是并不使用年龄方程。通过推导未知样品中放射碳(¹⁴C)的含量对比于现代参考标准的比率进行分析。这个比率报道为具有单位“pMC”的百分数(现代碳百分数)。如果所分析的材料是现代放射碳和化石碳(含有非常低水平的放射碳)的混合物,则所获得的 pMC 值就直

接关联样品中存在的生物质材料的含量。

[0056] “生物基材料”是有机材料，其中碳来自近期(按照人类的时间尺度)利用太阳光能量(光合作用)固定的大气中存在的 CO_2 。在陆地上，这种 CO_2 通过植物生命(例如，农业农作物或林学材料)捕获或固定。在海洋中， CO_2 通过光合作用细菌或浮游植物捕获或固定。例如，生物基材料具有大于 0 的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比率。相反，化石基材料具有约为 0 的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比率。

[0057] 在大气中二氧化碳少量的碳原子是放射性同位素 ^{14}C ，这是由宇宙射线产生的中子轰击大气中氮时造成氮原子失去质子而形成碳原子质量 14 (^{14}C) 而产生的，其随后立即氧化成二氧化碳。少量但可检测到的大气碳分数是以 $^{14}\text{CO}_2$ 的形式存在。大气二氧化碳通过绿色植物处理而在称之为光合作用的过程中制成有机分子。几乎所有地球上的生命形式都依赖于这种绿色植物生产有机分子而生产促进生长和繁殖的化学能。因此，在大气中形成的 ^{14}C 最终成为所有生命形式及其生物制品的部分，为以含 ^{14}C 的生物质为食的生物质和生物增添营养。相反，化石燃料的碳不具有源于大气二氧化碳的可再生有机分子的标识 $^{14}\text{C}:^{12}\text{C}$ 比率。

[0058] 为了在异丁烯基聚合物中获得所需的生物基含量，聚合物中生物基异丁烯与石油基异丁烯的混合物比率可以进行变化。在一个实施方式中，本发明的异丁烯基弹性体(isobutene-based elastomer)的生物基含量大于 0%。在另一实施方式中，异丁烯基弹性体的生物基含量大于 20%。在另一实施方式中，异丁烯基弹性体的生物基含量大于 40%。在另一实施方式中，异丁烯基弹性体的生物基含量大于 60%。在另一实施方式中，异丁烯基弹性体的生物基含量大于 80%。在另一实施方式中，异丁烯基弹性体的生物基含量大于 90%。

[0059] 可替换地或另外，最终聚合物的多烯烃含量可以通过调节聚合反应的多烯烃单体进料进行改变。例如，向最终丁基聚合物中引入 4mol% (石油基异戊二烯，可再生异戊二烯或其混合物) 的异戊二烯会导致生物基含量为 5% ~ 95% (ASTM D6866)。作为另一实例，向最终丁基聚合物中引入 0.9mol% (石油基异戊二烯，可再生异戊二烯或其混合物) 异戊二烯会导致 1% ~ 99% 的生物基含量 (ASTM D6866)。使用生物基异戊二烯和生物异丁烯的丁基橡胶聚合物的聚合将产生生物基含量为 100% 的生物丁基橡胶 (ASTM D6866)。

[0060] 本发明还涉及鉴定聚合物具有来源自包含获自可再生非石油来源烃源的异丁烯的异丁烯的重复单元的方法。此方法涉及(a)确定聚合物的生物基含量；和(b)如果生物基含量大于 0% (按照 ASTM D6866 中的描述) 则鉴定该聚合物为源自可再生非石油来源的源。

[0061] 鉴定方法能够适用于异丁烯的均聚物或共聚物。

[0062] 在一个实施方式中，该方法涉及鉴定嵌段共聚物是否具有来源于包含获自可再生、可持续的非石油来源的异丁烯的异丁烯的重复单元，包括：(a) 测定共聚物中至少一种聚异丁烯嵌段的现代碳百分数；和(b) 如果聚异丁烯嵌段具有大于 0% 的生物基含量(按照 ASTM D6866 中的描述) 则鉴定来自共聚物的异丁烯是来自可再生、可持续的非石油来源。

[0063] 从丁烯混合物中选择性分离异丁烯

[0064] 本发明还涉及从丁烯混合物中选择性分离异丁烯的简单纯化方法。纯化方法涉及将一种包含异丁烯和一种和多种丁烯的烯烃混合物与具有基于烯烃临界直径优先吸附直链丁烯(即，1-丁烯、反式-2-丁烯和顺式-2-丁烯)而同时排除异丁烯的孔径的吸附剂微孔材料接触。合适的微孔吸附剂具有 5 ~ 5.4Å 的标称孔径。在一个实施方式中，吸附剂的

标称孔径为 5\AA 。然后纯化的异丁烯就能够从与吸附剂微孔材料的接触中分离出来。在一个实施方式中,这种选择性分离能够通过将烯烃混合物与吸附剂微孔材料接触约 1 ~ 约 24h 而实现。在一个实施方式中,这种烯烃混合物与微孔材料接触约 1 ~ 约 24h。在一个实施方式中,烯烃混合物与微孔材料接触约 24h。这种烯烃混合物能够处于液态或气态。这种烯烃混合物能够源自于可再生烃源(正如以上所述)或石化源。

[0065] 图 2 图示说明了本发明一个实施方式的示意性工艺过程。根据图 2,包含一种或多种丁醇的液体醇混合物利用泵 10 进料至该系统中。这种异丁醇可以是源于石化源或发酵源的异丁醇。该醇混合物在 $275 \sim 350^{\circ}\text{C}$, 优选与脱水反应器 30 相同的温度下于预加热器 20 中气化成气体。气相醇进入温度 $275 \sim 350^{\circ}\text{C}$, 优选 325°C 之下包含固定床脱水催化剂的脱水反应器 30 中。脱水催化剂包括酸如固体负载的酸催化剂和金属氧化物如氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化硅-氧化铝和沸石。根据催化剂寿命和异丁烯选择性考虑,优选固体氧化铝催化剂。脱水反应发生于脱水反应器 30 中。反应产物采用温度为 $1 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 的冷却单元 40 冷却。进料从冷凝器 40 提供于分离器 50。气体和液体产物通过分离器 50 分离。液体产物是水和异丁醇的混合物。

[0066] 水与异丁醇之比取决于脱水反应的转化效率。任选可以使用再循环系统回收一种或多种处于液相中的丁醇。该工艺方法的一些实施方式包括这些可选的再循环步骤,以达到有利的整体工艺过程经济性。分离出的气体产品是丁烯(异丁烯, 1-丁烯, 顺式-2-丁烯, 反式-2-丁烯)的混合物。气态丁烯的分布显著受到实验条件(例如, 催化剂量, 流速, 温度等)的影响。气态混合物可以利用传统的低温方法凝结成液体。根据一个实施方式, 分离的气态丁烯在 $-10 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 的温度下在冷凝器 60 中冷凝成液相。丁醇转化成丁烯的转化率可以通过采用流量计测定分离器的气体流速并对比于 100% 转化率的理论流量而确定。为了确保异丁烯高纯度, 液体丁烯可以通过常规方法蒸馏, 而除去任何的残余 C5 和更大的烃。

[0067] 冷凝的丁烯采用干燥剂进行干燥。液体丁烯在干燥器 70 中与干燥剂的停留时间为约 24h。干燥剂可以是任何合适的干燥剂。在一个实施方式中, 干燥剂是通过在使用之前于真空炉中加热至至少 120°C 约 24h 而活化的 3\AA 分子筛。

[0068] 来自干燥丁烯混合物的异丁烯采用微孔吸附剂在纯化单元 80 中从直链组分中分离出来。正如以上的讨论, 异丁烯从直链组分中分离出来要求吸附剂具有基于丁烯临界直径优先吸附 1-丁烯、反式-2-丁烯和顺式-2-丁烯而同时排除异丁烯的孔径。聚合反应器 100 提供用于采用纯化异丁烯聚合异丁烯基聚合物。

[0069] 异烯烃的低聚

[0070] 本发明还涉及异烯烃低聚而制备二异烯烃和 / 或三异烯烃的简单而能量有效的工艺方法。

[0071] 出乎意料地发现, 多孔吸附材料能够催化烯烃的低聚。本发明已经确立, 异烯烃如异丁烯的低聚物能够很容易通过将烯烃混合物与合适多孔材料在适合低聚反应的条件下接触而形成。

[0072] 本发明的低聚工艺方法合适的微孔吸附剂能够具有约 3 ~ 约 10\AA 标称孔径。在一个实施方式中, 吸附剂多孔材料的标称孔径为约 5 ~ 5.4\AA 。在一个实施方式中, 吸附剂多孔材料的标称孔径为约 5\AA 。

[0073] 在一个实施方式中,适用于本发明方法的吸附剂微孔材料包括碱金属铝-硅酸盐,例如氧化铝-硅酸盐。在一个实施方式中,氧化铝-硅酸盐具有化学式 $M_x[(A_1O_2)_x(SiO_2)_y \cdot zH_2O]$, 其中 $M=Ca, Na$, 特别是,具有化学式 $Ca_4, 5Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]XH_2O$ 。吸附剂微孔材料能够是粉末或丸粒形式。在一个实施方式中,吸附剂微孔材料是以分子筛的形式。

[0074] 低聚能够在约 15°C ~约 250°C 的温度下实现。在一个实施方式中,低聚能够在室温下实现。在一个实施方式中,低聚过程的反应温度为约 22°C 。

[0075] 在一个实施方式中,烯烃混合物与吸附剂微孔材料在室温下接触约 24h 或更长时间而实现低聚。在一个实施方式中,在室温下的反应时间为约 48h 或更长。低聚工艺过程能够通过将反应混合物加热至高达约 250°C 而在较短的时间内完成。

[0076] 在一个实施方式中,吸附剂微孔材料的 pH 为约 8 和约 11,这通过含水料浆测定。

[0077] 本发明现在将参照具体实施例进行描述。应该理解到,以下实施例预想用于描述本发明的实施方式而非预想以任何方式限制本发明。

[0078] ^1H NMR 数据采用 Bruker DRX500MHz 光谱仪 (500.13MHz) 在 CDCl_3 中以残留 CHCl_3 峰作为内部参比而获得。GC/MS 数据在配备 Hewlett Packard5973 质量选择性检测器的 Hewlett Packard HP6890Series GC 系统上采集。GPC 数据在 Waters GPC (SEC) 仪上采用加热至 35°C 的 6 根 Ultrastyrigel 柱 ($100, 500, 10^3, 10^4, 10^5$ 和 10^6\AA) 并用 DRI410 检测器测定。流动相是 THF, 恒定速率为 $1\text{mL}/\text{min}$ 。该仪器采用窄 MWD 聚苯乙烯标准进行校准而甲苯用作内部参比。分子量采用 EMPOWER GPC 软件进行计算。

[0079] 实施例 1

[0080] 脱水

[0081] 异丁醇源: 发酵玉米生物质

[0082] 反应器类型: 固定床

[0083] 催化剂: 10g BASF (AL3996R)

[0084] 温度: 325°C

[0085] 压力: 1bar

[0086] 异丁醇流速: $1\text{mL}/\text{min}$

[0087] GHSV: 4.8h^{-1}

[0088] 脱水催化剂来自 BASF (AL3996R), 是 3.5mm 环状形式。将这种环采用研钵和捣杵压碎并通过系列筛。所用的催化剂收集于 1.0mm 筛。异丁醇在使用之前于 325°C 的预热器中气化而进入填充玻璃珠负载的 BASFA13996R 的不锈钢管式反应器 (3/8" ID, 16" 长度) 中。反应器的温度为 325°C 。气体和液体产品采用分离罐分离。分离出的气态丁烯在 500mL 包含 30g 的 3\AA 型分子筛而浸没于乙醇 / 液氮浴中的希莱克 (Schlenk) 烧瓶中冷凝。气态丁烯采用 GC/MS 分析 (图 3)。脱水工艺过程的气体产品的气体组成为 95% 异丁烯, 1% 1- 丁烯, 2% 顺式 -2- 丁烯, 1% 反式 -2- 丁烯和 1% 其它气体。丁醇转化成丁烯的管式反应器的转化率采用皂膜流量计进行测定。在 325°C 下, 转化率超过了 98%。

[0089] 干燥

[0090] 通过在 500mL 包含 30g 的 3\AA 型分子筛的希莱克烧瓶中将气体冷凝成液体而收集

的脱水工艺过程的气态丁烯混合物,容许在室温下 3\AA 分子筛上干燥约 24h。在干燥丁烯之前,分子筛通过将分子筛在真空炉中于使用之前在 120°C 的温度下加热而活化。

[0091] 液态丁烯混合物的纯化

[0092] 将包含冷凝的干燥丁烯混合物的烧瓶连接至包含 40g 在真空炉中 120°C 下预先干燥 24h 的 5\AA 型分子筛吸附剂(UOP)的希莱克(Schlenk)烧瓶。含 5\AA 分子筛吸附剂的希莱克烧瓶通过将其浸没于含液氮的杜瓦瓶(Dewar)中进行冷却。包含丁烯的希莱克烧瓶通过使用水浴(约 30°C)保暖和保持敞开。将丁烯转移至浸没于液氮浴中的 5\AA 分子筛希莱克烧瓶中在此它们立即冷凝成固态。一旦转移完成,希莱克烧瓶封闭并容许回暖至室温。冷凝的液体丁烯保持与 5\AA 分子筛吸附剂接触约 24h。在此时,纯化异丁烯转移至空的储存烧瓶用于 -6°C 的冷蒸馏而除去任何残余的 C5 和较大的烃。直链丁烯的去除通过 GC/MS 进行监控。图 4 中 GC/MS 迹线表明纯化样品中直链丁烯的去除。

[0093] 气态丁烯混合物的纯化

[0094] 将丁烯转移至含有 15mg 5\AA 分子筛的 2mL 气密性小瓶中。气态丁烯保持与 5\AA 分子筛吸附剂接触高达 24h。通过分子筛对直链丁烯的去除通过 GC/MS 进行监控,如表 1 中所示。

[0095] 表 1

[0096]

耗时(h)	反式-2-丁烯	1-丁烯	异丁烯	顺式-2-丁烯
0	2.237	1.461	93.784	2.518
1	0	0	97.783	2.217
2	0	0	98.226	1.657
3	0	0	98.441	1.441
4	0	0	98.603	1.271
5	0	0	98.815	1.099
6	0	0	98.796	1.028
22	0	0	100	0

[0097]

[0098] 聚合

[0099] 异丁烯: 20mL

[0100] 异戊二烯: 0.6mL

[0101] 溶剂: 180mL MeCl

[0102] 催化剂: 0.3g AlCl_3 在 -30°C 下溶解于 100mL MeCl 中

[0103] 间歇式淤浆聚合反应在干的 N_2 气氛下于 MBRAUN 手套箱中进行。氧和水分水平维持低于 20ppm。标准条件适用于所有实验并根据如下进行：500mL 烧瓶在 -95°C 的庚烷浴中预冷却。向此烧瓶中加入 0.6mL 异戊二烯、20mL 异丁烯和 180mL 氯甲烷 (MeCl)。所得溶液采用高架搅拌器搅拌直至达到 -94°C 的溶液温度。向此烧瓶中加入 3mL $AlCl_3/MeCl$ 催化剂溶液 (0.3g $AlCl_3$ 溶解于 -30°C 下的 100mL MeCl 中)。所得料浆搅拌另外 5min 之后加入 1mL 阻聚剂溶液 (2.5g 氢氧化钠在 200mL 乙醇中) 而终止聚合。连同 Irganox1010, 抗氧化剂一起向反应混合物中加入己烷 ($\sim 200\text{mL}$), 并使之在室温下静置约 24h 而完全除去氯甲烷。聚合物溶液通过加入过量乙醇而凝结。收集丁基橡胶并在 60°C 的真空烘箱中干燥约 24h。

[0104] 实施例 2

[0105] 采用加拿大安大略省萨尼亚 (Sarnia, Ontario, Canada) 的 LANXESS 公司提供的石油基异丁烯重复实施例 1 的实验方法与步骤。

[0106] 可再生异烯烃与异戊二烯的阳离子聚合生产丁基橡胶得以成功地证实。丁基橡胶聚合物通过 $^1\text{HNMR}$ 和 GPC 表征 (表 2)。生物基含量采用 ASTM D6866-08 中描述的方法学进行鉴定。

[0107] 表 2

[0108]

实施例	转化率	Mn	Mw	Mz	PDI	%不饱和度 ($^1\text{HNMR}$)	生物质含量 (ASTM D6866-08)
1	83%	188581	504416	984274	2.7	1.5	99%
2	86%	174579	494670	982223	2.8	1.5	0%

[0109] 生物基丁基橡胶的分子量 M_w 可与对照样品相比。

[0110] 实施例 3

[0111] 使实施例 1 中获得的冷凝液体丁烯保持与 5\AA 分子筛吸附剂接触约 48h。异丁烯低聚物的存在通过 ^1NMR 进行证实 (图 5)。在 5\AA 分子筛上纯液体异丁烯的定量低聚在室温下证实了大于 48h 的纯化时间。所产生的低聚丁烯主要是二异丁烯和三异丁烯。

[0112] 在本发明详细描述中引述的所有文献在相关部分结合于本文中作为参考；任何文献的引述都不应该诠释为其是有关本发明的现有技术。

[0113] 显而易见的是本发明的前述实施方式是一些实施例而能够按照许多方式进行变化。这种现有的或未来的变体不应该认为偏离本发明的精神和范围, 而所有这些对于本领域的技术人员显而易见的修改都应该包括于随附的权利要求的范围内。

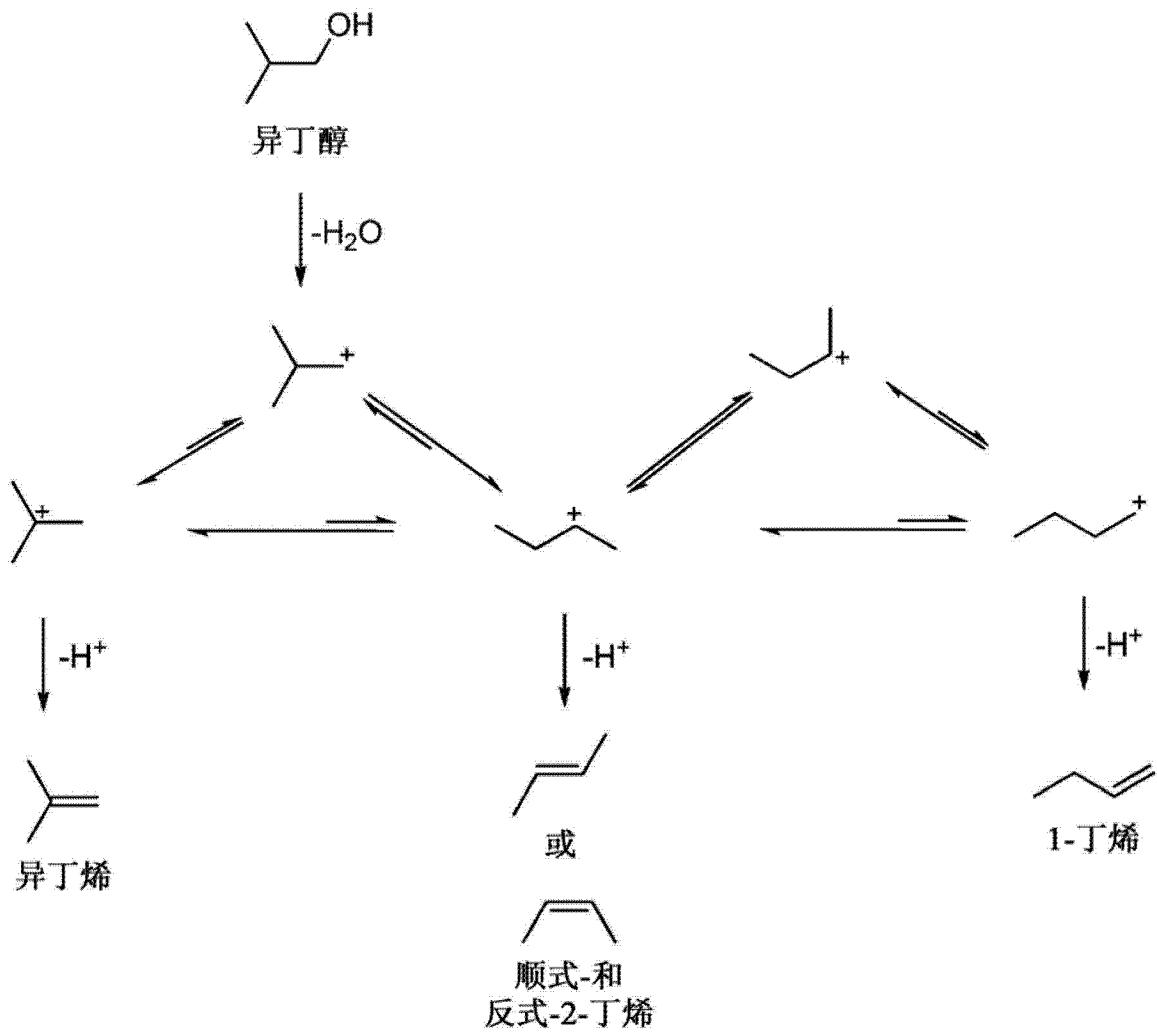


图 1

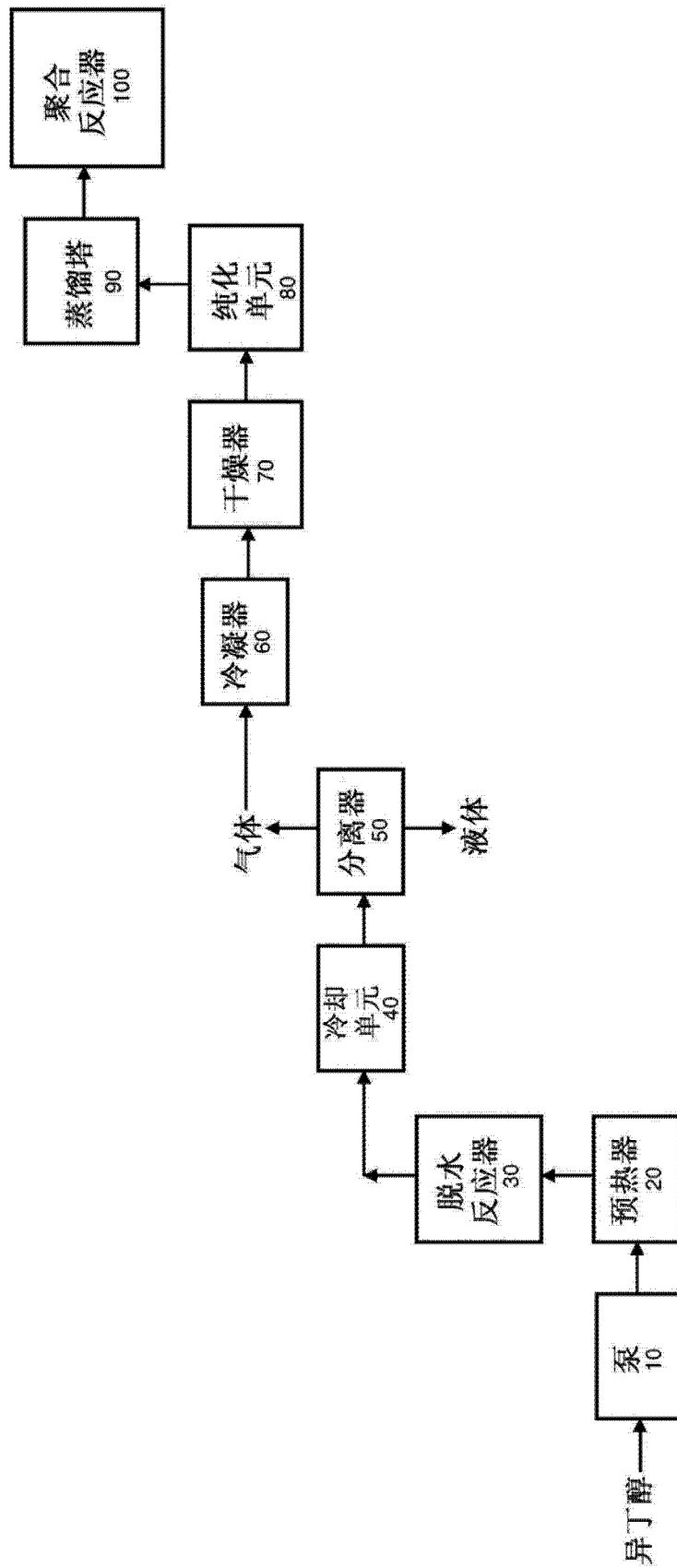


图 2

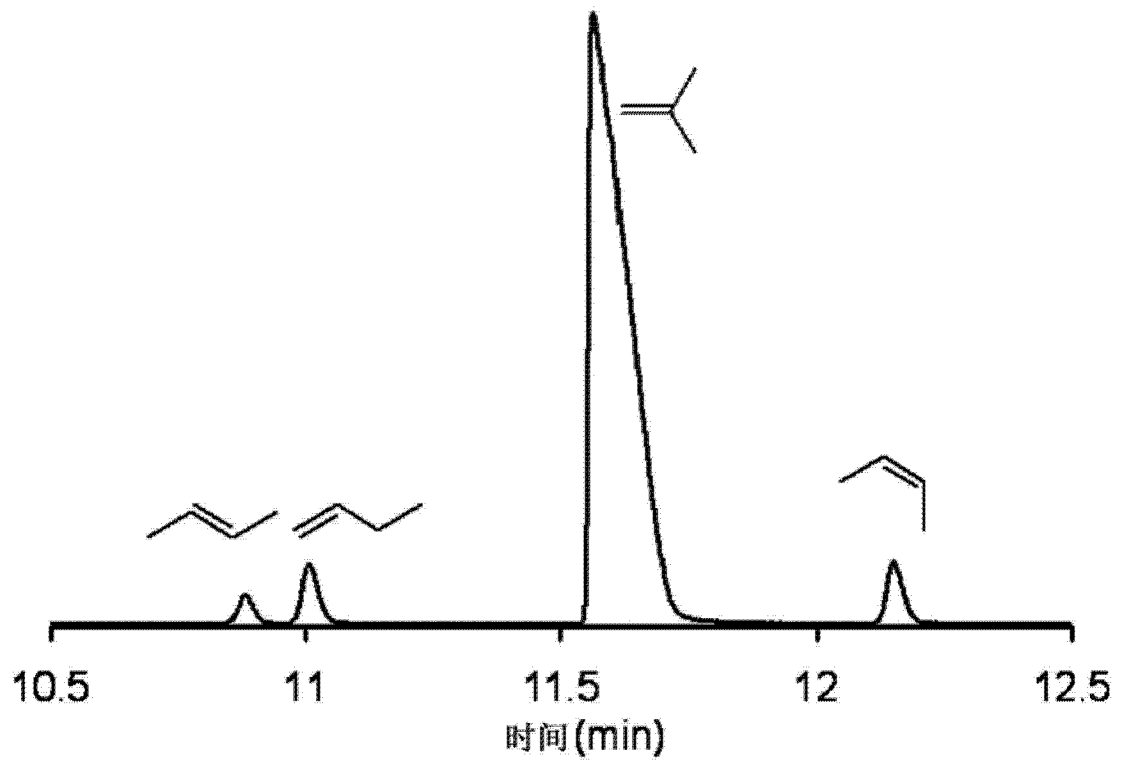


图 3

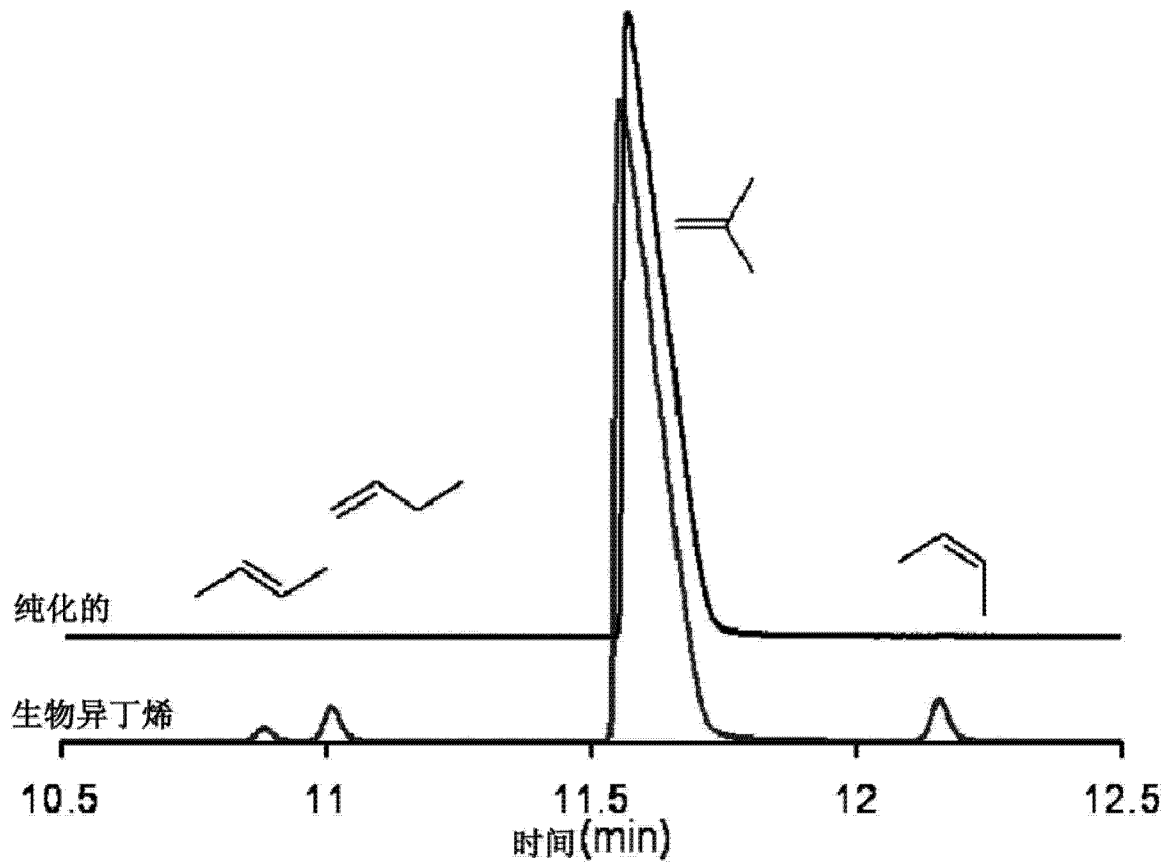


图 4

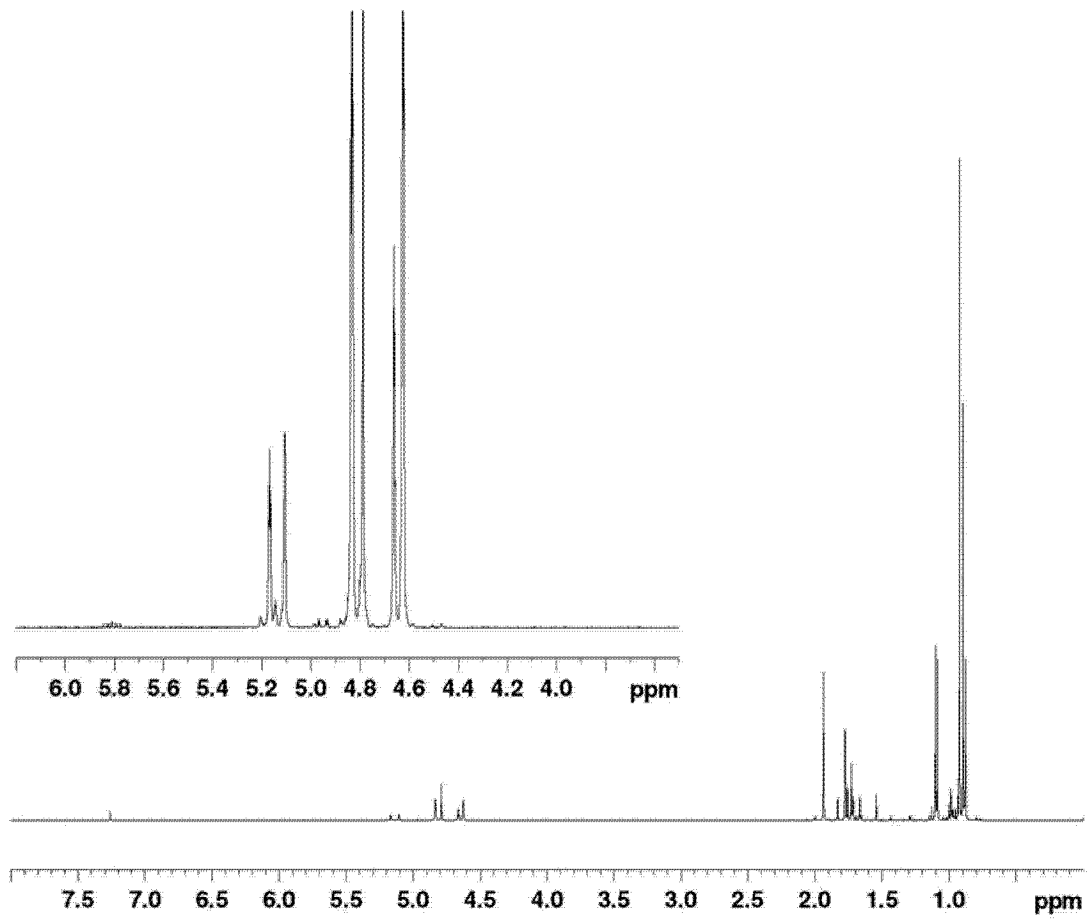


图 5