



(21)申請案號：100135556

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08F10/10 (2006.01)  
C07C1/24 (2006.01)

C07C7/12 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/01 美國 61/388,785  
2010/10/15 美國 61/393,549  
2010/10/15 美國 61/393,541

(71)申請人：朗盛德國有限公司 (德國) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)  
德國  
朗盛公司 (加拿大) LANXESS INC. (CA)  
加拿大

(72)發明人：大衛森 格雷葛里 DAVIDSON, GREGORY J. E. (CA)；阿爾塞諾特 吉勒斯 ARSENAULT, GILLES (CA)；佛林格爾 湯馬士 FOELLINGER, THOMAS (DE)；斯辰科 拉夫 英果 SCHENKEL, RALF-INGO (DE)；庫爾巴巴 凱文 KULBABA, KEVIN (CA)；華森 潔西卡 李 WATSON, JESSICA LEE (CA)

(74)代理人：蔡清福

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：5 共 34 頁

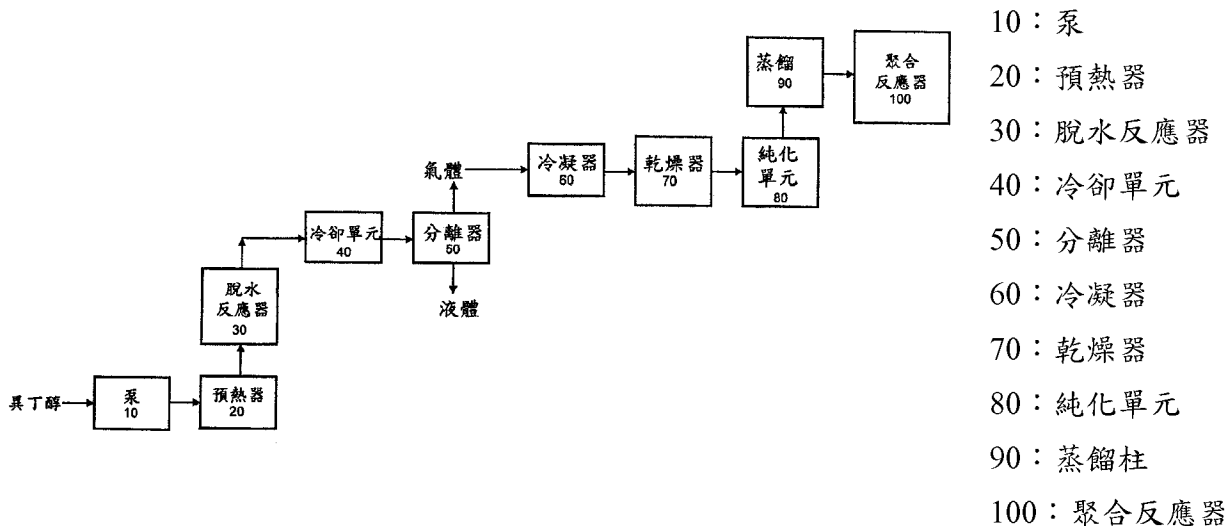
(54)名稱

來自可再生源的異丁烯的聚合物

POLYMERS OF ISOBUTENE FROM RENEWABLE SOURCES

(57)摘要

本發明涉及從可再生源製備異丁烯的方法、以及它們在製備可再生聚合物中的用途。本發明還公開純化異丁烯，使用微孔吸附性材料選擇性除去 1-丁烯、順式-2-丁烯和反式-2-丁烯，以及使純化的液體異丁烯低聚化從而形成二異丁烯和三異丁烯。





(21)申請案號：100135556

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08F10/10 (2006.01)  
C07C1/24 (2006.01)

C07C7/12 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/01 美國 61/388,785  
2010/10/15 美國 61/393,549  
2010/10/15 美國 61/393,541

(71)申請人：朗盛德國有限公司 (德國) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)  
德國  
朗盛公司 (加拿大) LANXESS INC. (CA)  
加拿大

(72)發明人：大衛森 格雷葛里 DAVIDSON, GREGORY J. E. (CA)；阿爾塞諾特 吉勒斯 ARSENAULT, GILLES (CA)；佛林格爾 湯馬士 FOELLINGER, THOMAS (DE)；斯辰科 拉夫 英果 SCHENKEL, RALF-INGO (DE)；庫爾巴巴 凱文 KULBABA, KEVIN (CA)；華森 潔西卡 李 WATSON, JESSICA LEE (CA)

(74)代理人：蔡清福

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：5 共 34 頁

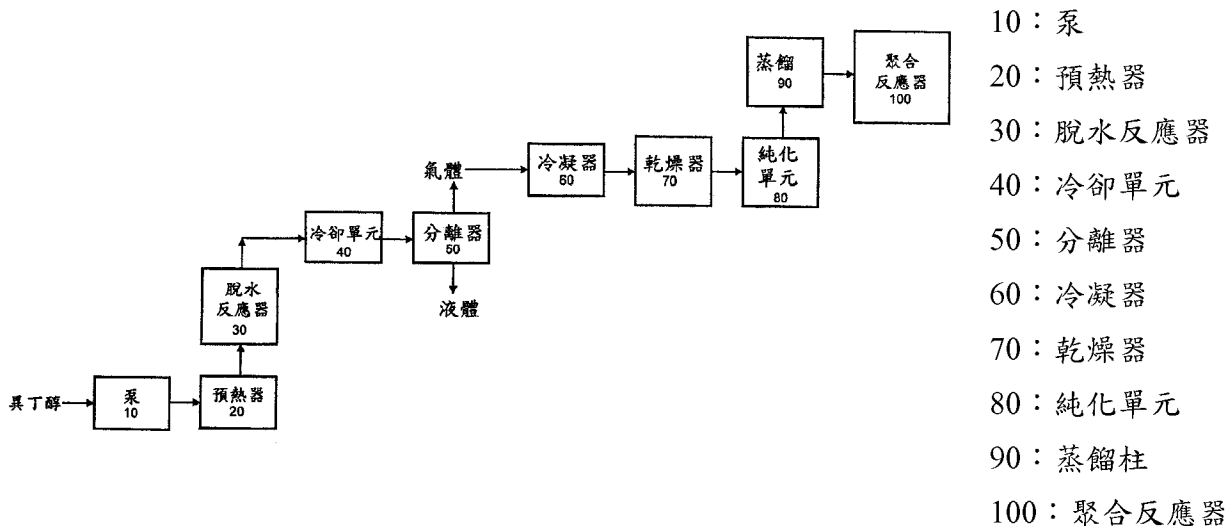
(54)名稱

來自可再生源的異丁烯的聚合物

POLYMERS OF ISOBUTENE FROM RENEWABLE SOURCES

(57)摘要

本發明涉及從可再生源製備異丁烯的方法、以及它們在製備可再生聚合物中的用途。本發明還公開純化異丁烯，使用微孔吸附性材料選擇性除去 1-丁烯、順式-2-丁烯和反式-2-丁烯，以及使純化的液體異丁烯低聚化從而形成二異丁烯和三異丁烯。



## 六、發明說明：

## 【發明所屬之技術領域】

[0001] 本發明總體上涉及可再生聚合物的製備，具體而言，涉及得自可再生異丁烯單體的聚合物。本發明還涉及從烯烴混合物中選擇性分離異丁烯以及使純化的異丁烯低聚化。

## 【先前技術】

[0002] 異丁烯（也稱為異丁撐或2-甲基丙烯）是具有明顯工業重要性的烴。異丁烯在各種產品的製備中用作中間體。例如，其在汽油氧合物甲基叔丁基醚(MTBE)和乙基叔丁基醚(ETBE)的製備中分別與甲醇和乙醇反應。和丁烷的烷化產生異辛烷(另外燃料添加劑)。異丁烯還用在異丁烯醛的製備中。抗氧化劑例如二叔丁對甲酚(BHT)和丁基羥基茴香醚(BHA)使用異丁烯通過酚的Friedel-Craft烷化而產生。

異丁烯和異戊二烯的聚合產生丁基橡膠(異丁烯和異戊二烯的無規共聚物)，熟知其優異的耐熱性、耐臭氣性和期望的回潮特性。目前丁基橡膠利用衍生自石化產品源的異丁烯而工業上生產。工業應用中使用的異丁烯典型地作為常規工業脫水法的副產物而製備，例如石油中的熱裂化法、純化物的精煉(這是多步能源密集型過程)。製備的異丁烯的量取決於石化產品原料的組成和該方法中使用的裂化的類型而改變。物流典型地特徵在於高丁二烯含量和低量的丁烯。在分離丁二烯後，物流的剩餘物含有少於50%的異丁烯。油價的反復無常使得異丁烯的石油基原料不可靠，同時更輕粗產物的裂化已經觀察到C4

物流中的異丁烯的總百分率顯著降低。

因為石化產品衍生的異丁烯得自複合烴類混合物，因此其通常必要在聚合之前進行另外的廣泛(和昂貴)純化。用於純化的多步法是能量和資源密集型的。因此，期望這樣的方法，其能夠直接提供相對純化異丁烯，這需要較少或不需要另外的純化。

存在下列日益增長的環境上的關注：使用石油衍生的烴作為基礎原材料(例如丁二烯或異戊二烯)引起環境上的危害，例如全球變暖和污染以及促進過度依賴於不可靠的石油供應。這些關注增加了對於環境上有好的方法和產物的需要。因此，需要低碳足跡方案以使用單體(例如異丁烯)的可再生(即生物衍生的)源和低能量化學品法來製備異丁烯-基聚合物。

還關注來自石化產品基源的異丁烯的未來供應將不足以滿足預計需要，並且價格將上漲至前所未有的水準。因此，目前需要從低和可靠成本可再生源(其是環境友好的)來製備原材料源例如異丁烯。

美國申請No. 12/711, 919 (公開為US 2010/0216958 A1)公開了在異戊二烯，丁二烯和異丁烯的製備中使用得自可再生源的異丁醇。在本文公開的方法中，異丁烯使用乙腈萃取分離自1, 3-丁二烯，然後進行線性丁烯(1-丁烯，順式-和反式-丁烯)的脫氫(400°C，雙催化劑體系-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Co<sub>9</sub>Fe<sub>3</sub>BiMoO<sub>51</sub>)。該分離產生異丁烯以及殘留的線性丁烯和痕跡量的丁二烯。線性丁烯和1, 3-丁二烯已知在丁基橡膠的陽離子聚合中起到有效毒物/鏈轉移劑的作用。百萬份(ppm)的量可影響所得聚合物的分子

量，因此需要高純度異丁烯供料。用於聚合、特別是用於製備丁基橡膠的引發劑/共引發劑對於雜質高度敏感。

**【發明內容】**

[0003] 本發明的目的是提供得自可再生源的異丁烯聚合物。依照本發明的方面，提供一種製備可再生聚異丁烯聚合物的方法，包括提供包含異丁烯和一種或多種線性丁烯的烯烴混合物，其中烯烴混合物得自可再生烴源；使所述烯烴混合物接觸有效氣孔大小為5Å至5.4Å的吸附性微孔材料，其中所述線性丁烯選擇性吸附至所述微孔材料；從接觸所述微孔材料而分離所述異丁烯；以及聚合所述可再生異丁烯以獲得所述可再生聚合物。

依照本發明的方面，提供一種聚異丁烯聚合物，包含衍生自可再生烴源的異丁烯單元，並且具有的總生物基含量大於0%。

依照本發明的方面，提供一種製備高純度可再生異丁烯的方法，包括：提供包含異丁烯和一種或多種線性丁烯的烯烴混合物，其中所述烯烴混合物得自可再生烴源；使所述烯烴混合物接觸有效氣孔大小為5Å至5.4Å的吸附性微孔材料，其中所述線性丁烯被所述微孔材料選擇性吸附；以及從接觸所述微孔材料而分離所述可再生異丁烯。

依照本發明的方面，提供一種製備一種或多種低聚異烯烴的方法，包括：在適於異烯烴低聚化的條件下使包含所述異烯烴的反應混合物接觸吸附性微孔材料，基於烯烴的臨界直徑，所述吸附性微孔材料的有效孔徑優選吸附線性烯烴並且排除異烯烴，以及從接觸所述微孔材料

而分離所述低聚異烯烴。

【實施方式】

[0004] 本發明涉及從生物-異丁醇獲得高純度異丁烯的簡便方法，其適用於聚合反應。

本發明還涉及從高純度可再生異丁烯原料(其通過簡便和能量有效的純化方法獲得)製備高分子量彈性體聚合物(例如丁基橡膠)的改善的方法。

本發明進一步涉及一種聚合物，包含衍生自高純度可再生異丁烯的重複單元，並且具有的生物基含量大於0%。本發明還涉及選擇性除去1-丁烯，順式-2-丁烯和反式-2-丁烯，並且使純化的異丁烯低聚化從而產生二異丁烯和三異丁烯。

本文中相對於材料或化合物(例如醇，烷基，烯烴，二-烯烴等)使用的術語“可再生”或“生物-基”表示材料或化合物得自“新碳”源，其通過標示為D 6866的ASTM測試方法“Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis”來測量，其全部通過引用的方式併入本文。該測試方法測量樣品中的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比，並且將其與標準100%生物-基材料中的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比進行比較，以得到樣品的生物基含量百分率。

“可再生”或“生物-基”化合物可從生物質使用熱化學方法(例如Fischer-Tropsch催化劑)，生物催化劑(例如發酵)或其他方法(例如本文中所述之方法)來製備。

從可再生源製備異丁烯

本發明提供從可再生煙源獲得高純度異丁烯的簡便方法。在製備可再生異丁烯的方法的一個實施方案中，包含異丁烯和一種或多種線性丁烯的烯烴混合物得自可再生煙源，並且接觸(為液態或氣態)吸附性微孔材料，其選擇性吸附線性丁烯從而提供純化異丁烯。

異丁烯從線性組分的分離需要：基於丁烯的臨界直徑，吸附劑的孔徑優選吸附線性丁烯(即，1-丁烯，反式-2-丁烯和順式-2-丁烯)同時排除異丁烯。合適的微孔吸附劑的標稱孔徑為5至5.4Å。在一個實施方案中，吸附劑的標稱孔徑為5Å。

在一個實施方案中，烯烴混合物得自醇混合物。

在本發明的方法的一個實施方案中，包含一種或多種丁醇的醇混合物首先得自可再生煙源，其經歷脫水條件以形成第1圖中所示的烯烴混合物，其然後接觸吸附性微孔材料以獲得高純度可再生異丁烯。

在一個實施方案中，醇混合物包含異丁醇。包含異丁醇的可再生醇混合物可通過本領域已知的任何方法來製備，包括美國公開No. 2010/0216958中所述之方法，其通過引用併入。

在一個實施方案中，包含異丁醇的醇混合物可衍生自發酵的玉米生物質。

在一個實施方案中，烯烴混合物接觸微孔材料約1至約24小時。在一個實施方案中，烯烴混合物接觸微孔材料約6至約24小時。在一個實施方案中，烯烴混合物接觸微孔材料約24小時。

在一個實施方案中，本發明的方法中可用的吸附性微孔

材料包含鹼金屬鋁-矽酸鹽，例如氧化鋁-矽酸鹽。在一個實施方案中，氧化鋁-矽酸鹽式為 $M_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot zH_2O]$ ，其中 $M=Ca, Na$ ，特別地式為 $Ca_4, 5Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot XH_2O$ 。微孔材料可以為粉末或小球的形式。在一個實施方案中，微孔材料為分子篩的形式。

在一個實施方案中，通過水性漿料測量，吸附性微孔材料的pH低於11。在一個實施方案中，通過水性漿料測量，微孔材料的pH高於8。在一個實施方案中，通過水性漿料測量，吸附性微孔材料的pH為約8至約11。

異丁烯上下文中使用的術語“高純度”表示異丁烯純度為至少約99.2%。在一個實施方案中，通過本發明的方法獲得的異丁烯純度為至少99.8%。在一個實施方案中，異丁烯純度為至少約99.99%。

#### 可再生異丁烯的聚合物的製備

本發明的可再生高純度異丁烯可使用適用於衍生自石化產品源的異丁烯的相同技術來聚合成有用的聚合物(包含合成橡膠)。在一個實施方案中，本發明涉及製備包含聚異丁烯的可再生聚合物的方法，包括：從可再生煙源獲得包含異丁烯和一種或多種線性丁烯的烯烴混合物，使所述烯烴混合物接觸有效氣孔大小為5Å至5.4Å的吸附性微孔材料(其中所述線性丁烯選擇性吸附至所述微孔材料)；從接觸所述微孔材料而分離所述異丁烯；以及聚合所述可再生異丁烯以獲得所述可再生聚合物。

含有聚合物的可再生異丁烯的聚合與回收根據適用於這些單體聚合方法的多種方法來進行。這包括在排除空氣

和其他環境雜質、特別是氧氣和水分的條件下進行分批、半連續或連續操作。異丁烯單體的聚合還可在多種不同聚合反應器系統中進行，包括但不限於本體聚合、氣相聚合、溶液聚合、混懸聚合、乳液聚合和沉澱聚合系統。

聚合反應可以使用一系列不同聚合引發劑或催化劑體系來引發。使用的引發劑或催化劑體系將取決於含有合成的聚合物的異丁烯的期望的特性。例如，含有聚合物的異丁烯可以使用自由基引發劑、氧化還原引發劑或陽離子引發劑來製備。優選的引發或催化體系將取決於聚合物微結構，分子量，分子量分佈，和期望的鏈支化。優選引發劑還將取決於異丁烯是否與另外單體均聚或共聚。在共聚物的情況下，使用的引發劑還將取決於是否期望聚合物製成衍生自特定單體的重複單元的無規、非無規或錐形分佈。

異丁烯的聚合還可以在合適的有機溶劑（其在反應條件下是液體，並且是相對惰性的）中進行。合適的有機溶劑的一些代表性例子包括烷烴，例如戊烷，異辛烷，環己烷，甲基環己烷，異己烷，n-庚烷，n-辛烷，n-己烷，以及鹵代烷烴，例如甲基氯化物和氯仿。

聚合典型地進行以獲得單體到聚合物的高轉化率。增加的單體加入，或可以使用鏈轉移劑以避免過量的凝膠形成。這些微小的改進為相關領域的技術人員已知。在完成聚合後，聚合物從聚合物的漿料或溶液中回收。簡便的過濾可足以從稀釋劑中分離聚合物。可以使用從稀釋劑中分離聚合物的其他方式。聚合物可以被單獨處理，

或在反應混合物中漿料化同時處理，以分離殘渣。這種處理可使用醇，例如甲醇，乙醇或異丙醇，酸化的醇，或其他類似的極性液體。在多種情況下，聚合物在煙溶液中獲得，並且聚合物可通過用酸化的醇凝聚來回收，例如，快速攪拌的含有2%鹽酸的甲醇或異丙醇。在該初始凝聚後，聚合物可以使用合適的液體例如甲醇來洗滌。

異丁烯還可以和一種或多種另外共聚單體共聚以製備有用的共聚物。聚合配方或反應條件中的這些調節可以是獲得形成聚合物的滿意速度所必須的，這取決於包括的異丁烯和涉及的其他單體的相對量。本發明的實施中可用的共聚單體的例子包括二烯烴單體，例如1,3-丁二烯，己二烯，異戊二烯等。乙烯基單體也可以和異丁烯共聚以製備有用的聚合物。這些乙烯基單體包括苯乙烯， $[\alpha]$ -甲基苯乙烯，二乙烯苯，氯乙烯，乙酸乙烯酯，偏二氯乙烯，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。還可以使用不同水準的不同共聚單體的混合物。

聚合可以在聚合反應器或一系列聚合反應器中進行。聚合區段將通常提供攪拌以保持單體、聚合物、引發劑和改性劑良好地分散在整個聚合區段中的有機溶劑中。這些連續聚合典型地在多個反應器系統中進行。合成的橡膠聚合物連續地從聚合區段中取出。

在一些實施方案中，本發明的可再生異丁烯在陽離子聚合條件下和異戊二烯共聚，其中可以使用利用任何常規稀釋劑/溶劑的常規聚合方法。在一個實施方案中，聚合

溶劑包括甲基氯化物，氯仿，己烷或上述公開的任何其他溶劑。

聚合反應可以使用強質子酸或Lewis酸作為陽離子基因引發劑來引發。在一個實施方案中，Lewis酸可聯合 $H_2O$ 、一種或多種醇、一種或多種質子酸和本領域已知的其他 $H^+$ 源來使用。

質子酸的非限制性例子為 $HCl$ ， $H_2SO_4$ ， $HNO_3$ ， $CF_3SO_3H$ ， $H_3PO_4$ 和 $HClO_4$ 。Lewis酸的非限制性例子是 $BF_3$ ， $BCl_3$ ， $AlCl_3$ 和 $SbF_5$ 。

在一個實施方案中， $AlCl_3/H_2O$ 用作陽離子基因引發劑。

在一個實施方案中，引發劑包含能夠使用本領域已知的活化劑來引發陽離子聚合的Friedel-Craft催化劑。

陽離子基因引發劑在聚合稀釋劑/溶劑中可溶，並且可自身提供或溶解在催化劑溶劑中。在該情況下，催化劑溶劑和聚合稀釋劑可彼此相混溶。催化劑溶劑可包含甲基氯化物，氯仿或己烷。在一個實施方案中，催化劑溶劑和聚合稀釋劑相同。

在一個實施方案中，合適的陽離子基因引發劑溶解於催化劑溶劑，其是氯化鋁( $AlCl_3$ )在甲基氯化物中的溶液。陽離子基因引發劑可被合適的質子源例如水或鹽酸( $HCl$ )來活化。

本發明關鍵是製備足夠分子量的可再生異丁烯-基聚合物。聚合條件可改進以改變分子量。在本發明的實施方案中，異丁烯-基聚合物的分子量( $M_w$ )為100至

2000kg/mol。在一個實施方案中，異丁烯-基聚合物的

分子量( $M_w$ )為300至800kg/mol。在一個實施方案中，異

丁烯-基聚合物的分子量( $M_w$ )為400至600kg/mol。

在一個實施方案中，本發明的異丁烯-基聚合物包含1.5至6的多分散度( $M_w/M_n$ )。

本發明的異丁烯-基聚合物不旨在限制為任何一種異丁烯-基聚合物或共聚物。通過改變聚合反應中的單體供料，異丁烯-基聚合物可以是聚異丁烯的均聚物，或者和任何陽離子聚合單體的共聚物或三聚體。

#### 生物基含量的驗證

使用本發明的異丁烯製備的所有類型的聚合物可使用不源自石化產品源的異丁烯製備來驗證。另外，含有本發明的聚合物的異丁烯也可區別於含有來自天然源的聚合物(例如天然橡膠)的異丁烯。因此，含有本發明的聚合物的異丁烯可使用來自生物-可再生、環境上友好源來分析驗證。

材料的可再生基碳含量的驗證可通過標準測試方法來進行，例如使用放射碳和同位素比質譜分析。ASTM國際(American Society for Testing and Materials的簡稱)建立了評價材料的生物基含量的標準方法。ASTM方法標示為ASTM-D6866。

應用ASTM-D6866以衍生“生物基含量”建立在和放射碳日誌相同的概念，但沒有使用年齡方程。分析通過衍生在未知樣品中放射碳( $^{14}\text{C}$ )的量的比例與現代參照標準的比來進行。該比例記錄為單位“pMC”百分率(現代碳百分率)。如果正分析的材料是目前每天放射碳和化石碳(含有非常低水準的放射碳)的混合物，則獲得的pMC值直接相關於樣品中存在的生物質材料的量。

“生物基材料”是有機材料，其中碳來自使用太陽能(光合作用)近期(人類的時間尺度)固定的環境中存在的 $\text{CO}_2$ 。另一方面，該 $\text{CO}_2$ 被植物壽命所捕獲或固定(例如農業作物或森林材料)。在海洋中， $\text{CO}_2$ 被光合作用菌或浮游生物捕獲或固定。例如，生物基材料的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比大於0。相反，化石-基材料的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比為約0。環境中二氧化碳的少量碳原子是反射活性同位素 $^{14}\text{C}$ ，其在大氣氮氣被宇宙光產生的中子攻擊時產生，從而使氮損失質子並且形成原子品質14 ( $^{14}\text{C}$ )的碳，然後其立即氧化為二氧化碳。少量但可測量部分的環境碳以 $^{14}\text{CO}_2$ 的形式存在。環境二氧化碳通過綠色植物加工以在稱為光合作用的過程中製備有機分子。事實上地球上所有形式的生命取決於有機分子的該綠色植物的產生，以產生化學能量，其促進生長和再生。因此，環境中形成的 $^{14}\text{C}$ 最終保持所有生命形式的一部分，並且它們的生物產物富集生物質和有機物，其用 $^{14}\text{C}$ 的生物質來飼養。相反，化石燃料的碳不具有衍生自環境二氧化碳的可再生有機分子的標記 $^{14}\text{C}:^{12}\text{C}$ 比。

為了在異丁烯-基聚合物中獲得期望的生物基含量，生物基異丁烯與石油基異丁烯在聚合物中的混合物比可改變。在一個實施方案中，本發明的異丁烯-基彈性體的生物基含量大於0%。在另外的實施方案中，異丁烯-基彈性體的生物基含量大於20%。在另外的實施方案中，異丁烯-基彈性體的生物基含量大於40%。在另外的實施方案中，異丁烯-基彈性體的生物基含量大於60%。在另外的實施方案中，異丁烯-基彈性體的生物基含量大於80%。在另

外的實施方案中，異丁烯-基彈性體的生物基含量大於90%。

可選擇地或另外，最終產物的多烯烴含量可通過調節聚合反應的多烯烴單體供料而改進。例如，4mol%(石油基異戊二烯，可再生異戊二烯或其混合物)的異戊二烯引入最終丁基聚合物將導致生物基含量為5至95%(ASTM D6866)。作為另外的例子，0.9mol%(石油基異戊二烯，可再生異戊二烯或其混合物)的異戊二烯引入最終丁基聚合物將導致生物基含量為1至99%(ASTM 6866)。使用生物基異戊二烯和生物-異丁烯聚合丁基橡膠聚合物將產生生物-基含量為100%(ASTM D6866)的生物-丁基橡膠。

本發明還涉及證實方法，其中具有衍生自異丁烯的重複單元的聚合物含有得自可再生非石油衍生的烴源的異丁烯。該方法包括：(a) 確定聚合物的生物基含量；以及(b) 驗證如果生物基含量(如ASTM D6866中所述)大於0%，聚合物來自可再生非石油衍生的源。

驗證方法可應用於異丁烯的均聚物或共聚物。

在一個實施方案中，該方法涉及驗證是否具有衍生自異丁烯的重複單元的嵌段共聚物含有來自可再生，可持續非石油衍生的源的異丁烯，包括：(a) 確定共聚物中至少一種聚異丁烯嵌段的現代碳百分率；以及(b) 驗證如果聚異丁烯嵌段的總生物基含量(ASTM D6866-08)大於0%，來自共聚物的異丁烯來自可再生，可持續非石油衍生的源。

從丁烯混合物選擇性製備異丁烯

本發明還涉及從丁烯混合物選擇性分離異丁烯的簡便純化方法。該純化方法包括使包含異丁烯和一種或多種丁烯的烯烴混合物接觸吸附性微孔材料，基於丁烯的臨界直徑，其孔徑優選吸附線性丁烯（即，1-丁烯，反式-2-丁烯和順式-2-丁烯）同時排除異丁烯。合適的微孔吸附劑的標稱孔徑為5至5.4Å。在一個實施方案中，吸附劑標稱孔徑為5Å。純化的異丁烯然後可分離自與吸附性微孔材料的接觸。在一個實施方案中，選擇性分離可通過下列方式來實現：使烯烴混合物接觸吸附性微孔材料約1至約24小時。在一個實施方案中，烯烴混合物接觸微孔材料約1至約24小時。在一個實施方案中，烯烴混合物接觸微孔材料約24小時。烯烴混合物可以是液態或氣態。烯烴混合物可衍生自可再生烴源（上述）或石化產品源。第2圖描述了本發明實施方案的示意性過程。根據第2圖，包含一種或多種丁醇的液體醇混合物使用泵10供入系統中。異丁醇可以是衍生自石化產品源或發酵源的異丁醇。醇混合物在預熱器20中在275°C至350°C的溫度下（優選和脫水反應器30的溫度相同）揮發成氣體。氣相醇進入275°C至350°C、優選325°C的溫度下的含有固定床脫水催化劑的脫水反應器30。脫水催化劑包括酸，例如固體負載的酸催化劑和金屬氧化物，例如氧化鋁，氧化鈦，氧化銻，氧化矽-氧化鋁和沸石。固體氧化鋁催化劑優選湊個催化劑壽命和異丁烯選擇性的觀點考慮。脫水反應在脫水反應器30中發生。反應產物使用1°C至5°C的溫度處的冷卻單元40來冷卻。供料從冷凝器40提供到分離器50。氣體和液體產物通過分離器50分離。液體產物是水

和異丁醇的混合物。

水和異丁醇的比例取決於脫水反應的轉化效率。任選地，循環系統可用於回收液相中的一種或多種丁醇。該方法的一些實施方案包括這些任選的回收步驟以實現有利的總體方法經濟性。分離的氣體產物是丁烯混合物(異丁烯，1-丁烯，順式-2-丁烯，反式-2-丁烯)。氣態丁烯的分佈受到試驗條件(例如催化劑的量，流速，溫度等)的顯著影響。氣態混合物可以常規低溫方法而冷凝至液體。根據一個實施方案，分離的氣態丁烯在 $-10^{\circ}\text{C}$ 至 $-40^{\circ}\text{C}$ 的冷凝器60中冷凝至液相。丁醇到丁烯的轉化率可通過使用流量計來測量來自分離器的氣體的流速、並且針對100%轉化率的理論流速比較而確定。為了確保高純度的異丁烯，液體丁烯可以通過常規手段來蒸餾以除去任何殘留 $\text{C}_5$ 和更多的烴。

冷凝的丁烯使用乾燥劑進行乾燥。液體丁烯用乾燥劑在乾燥器70中的保留時間為約24小時。乾燥劑可以是任何合適的乾燥劑。在一個實施方案中，乾燥劑是3Å分子篩，其使用前通過加熱到至少 $120^{\circ}\text{C}$ 在真空烘箱中約24小時而活化。

來自乾燥的丁烯混合物的異丁烯使用微孔吸附劑在純化單元80中分離自線性組分。如上所討論，異丁烯從線性組分的分離需要：基於丁烯的臨界直徑，吸附劑的孔徑優選吸附1-丁烯，反式-2-丁烯和順式-2-丁烯同時排除異丁烯。聚合反應器100設置用於使用純化的異丁烯來聚合異丁烯-基聚合物。

異烯烴的低聚化

本發明還涉及低聚化異烯烴以製備二異和/或三異烯烴的簡便和能量有效的方法。

意外地發現，多孔吸附劑材料可催化烯烴的低聚化。本發明已經確定，異烯烴例如異丁烯的低聚物可容易地通過下列方式來形成：在適於低聚反應的條件下使烯烴混合物接觸合適的多孔吸附劑材料。

用於本發明的低聚化方法的合適的微孔吸附劑可具有的標稱孔徑為約3至約10Å。在一個實施方案中，吸附性多孔材料的標稱孔徑為約5至5.4Å。在一個實施方案中，吸附性多孔材料的標稱孔徑為約5Å。

在一個實施方案中，本發明方法中可用的吸附性微孔材料包含鹼金屬鋁-矽酸鹽，例如氧化鋁-矽酸鹽。在一個實施方案中，氧化鋁-矽酸鹽的式為 $M_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ ，其中 $M=Ca, Na$ ，特定地式為

$Ca_4, 5Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot XH_2O$ 。吸附性微孔材料可以為粉末或小球的形式。在一個實施方案中，微孔材料為分子篩的形式。

低聚化可以在約15°C至約250°C的溫度下實現。在一個實施方案中，低聚化可以在室溫下實現。在一個實施方案中，低聚化過程的反應溫度為約22°C。

在一個實施方案中，烯烴混合物在室溫下接觸吸附性微孔材料約24小時或更多時間以實現低聚化。在一個實施方案中，在室溫下的反應時間為約48小時或更多時間。

低聚化過程可通過加熱反應混合物至最多約250°C而在更短的時間內完成。

在一個實施方案中，通過水性漿料測量，吸附性微孔材

料的pH為約8至約11。

### 實例

現在將參照具體實例來描述本發明。應該理解，下列例子旨在描述本發明的實施方案，並且不旨在以任何方式來限制本發明。

$^1\text{H}$  NMR資料使用Bruker DRX 500 MHz 光譜儀 (500.13 MHz)在 $\text{CDCl}_3$ 中獲得，其中殘留 $\text{CHCl}_3$ 峰用作內標。GC/MS資料收集在Hewlett Packard HP 6890系列GC系統上，其裝備Hewlett Packard 5973品質選擇檢測器。GPC資料使用Waters GPC (SEC)儀器利用六個Ultrastyrigel柱 (100, 500,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ 和 $10^6$  Å)來測量，所述柱加熱至 $35^\circ\text{C}$ ，並且具有DRI 410檢測器。流動相是THF，恒定流速為 $1\text{mL}/\text{min}$ 。儀器使用窄MWD聚苯乙烯標準品來校準，並且甲苯用作內標。分子量使用EMPOWER GPC軟體來計算。

### 實例1

#### 脫水

異丁醇源：	發酵的玉米生物質
反應器類型：	固定床
催化劑：	10 g BASF (AL3996R)
溫度：	$325^\circ\text{C}$
壓力：	1巴
異丁醇流速：	$1\text{mL}/\text{min}$
GHSV：	$4.8\text{ h}^{-1}$

脫水催化劑來自BASF (AL3996R)的3.5mm環形式。將環使用研鉢和杵壓碎，並且穿過一系列篩。使用的催化劑

從1.0mm篩收集。異丁醇在325°C的預熱器中揮發成氣體，之後進入套有由玻璃珠負載的BASF A13996R的不銹鋼管狀反應器(3/8" ID, 16" 長)。反應器的溫度為325°C。氣體和液體產物使用敲擊鍋來分離。分離的氣態丁烯冷凝在500ml Schlenk燒瓶中，含有30g的3Å型分子篩，浸漬在乙醇/liq. N<sub>2</sub>浴中。氣態丁烯使用GC/MS (第3圖)分析。來自脫水過程的氣體產物的氣體組成為95%異丁烯，1% 1-丁烯，2% 順式-2-丁烯，1% 反式-2-丁烯和1%的其他物質。丁醇到丁烯管的轉化使用肥皂膜流量計而測量。在325°C，轉化率大於98%。

#### 乾燥

氣態丁烯混合物來自脫水方法，通過在含有30克的3 Å分子篩的500mL Schlenk燒瓶中冷凝氣體至液體而收集，允許在室溫下在3Å分子篩 (Aldrich)上乾燥約24小時。在丁烯乾燥之前，在使用前通過在120°C的溫度下在真空烘箱中加熱分子篩約24小時而活化分子篩。

#### 液態丁烯混合物的純化

將含有冷凝的乾燥丁烯混合物的燒瓶附接至含有40g的5Å類型分子篩吸附劑(UOP)的500mL Schlenk燒瓶，其之前在120°C在真空烘箱中乾燥24hr。含有5Å分子篩吸附劑的Schlenk燒瓶通過將其浸漬在含有液體氮的Dewar中而冷卻。含有丁烯的Schlenk燒瓶通過使用水浴(約30°C)並且開放狀態下而保溫。將丁烯轉移至浸漬在液體氮浴的5Å分子篩Schlenk燒瓶中，其中它們立即冷凝至固態。一旦完成轉移，Schlenk燒瓶關閉，並且允許加熱至室溫。冷凝的液體丁烯保持接觸5Å分子篩吸附劑約24小時

。在該點，純化的異丁烯轉移至空的儲存燒瓶以在 $-6^{\circ}\text{C}$ 下冷卻蒸餾，從而除去任何殘留的 $\text{C}_5$ 和更多的煙。線性丁烯的去除通過GC/MS監控。第4圖中的GC/MS痕跡顯示除去純化的樣品中的線性丁烯。

#### 氣態丁烯混合物的純化

丁烯轉移至含有15mg 5Å分子篩的2mL氣密小瓶。氣態丁烯保持接觸5Å分子篩吸附劑至多24小時。通過分子篩除去線性丁烯經過表1所示的GC/MS來監控。

表1

[0005] 經過時間 (hr)	反式-2-丁烯	1-丁烯	異丁烯	順式-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

#### 聚合

異丁烯： 20ml

異戊二烯： 0.6ml

溶劑： 180ml MeCl

催化劑： 0.3g $\text{AlCl}_3$  溶解於 $-30^{\circ}\text{C}$ 的100mL MeCl

成批漿料聚合反應在MBRAUN手套箱中在乾燥 $\text{N}_2$ 氣氛下進

行。氧氣和水分水準保持低於20ppm。標準配方用於所有試驗，並且如下所示：將500mL燒瓶在-95°C的庚烷浴中預冷。向其中加入0.6mL的異戊二烯，20mL異丁烯和180mL的甲基氯化物(MeCl)。將所得溶液使用頂空式攪拌器來攪拌，直到達到溶液溫度為-94°C。向其中加入3mL的AlCl<sub>3</sub>/MeCl催化劑溶液(0.3g AlCl<sub>3</sub>溶解於-30°C的100mL MeCl)。將所得漿料攪拌另外5min.，之後將1mL停止溶液(2.5g氫氧化鈉於200mL的乙醇中)加入以停止聚合。己烷(~200mL)和Irganox 1010(抗氧化劑)加入反應混合物，並且允許在室溫靜置約24小時以完全處理甲基氯化物。通過加入過量乙醇而使聚合物溶液凝聚。收集丁基橡膠並且在約60°C的真空烘箱中乾燥約24小時。

### 實例2

使用由加拿大Sarnia, Ontario的LANXESS Inc.供應的石油基異丁烯來重複實例1的試驗過程。

成功地證實：可再生異丁烯和異戊二烯的陽離子聚合以製備丁基橡膠。丁基橡膠聚合物的特徵在於<sup>1</sup>H NMR和GPC(表2)。生物基含量使用ASTM D6866-08中的方法來驗證。

表2

Exp	轉化率	Mn	Mw	Mz	PDI	%不飽和 ( <sup>1</sup> H NMR)	生物基含量 (ASTM D6866-08)
1	83%	188581	504416	984274	2.7	1.5	99 %
2	86%	174579	494670	982223	2.8	1.5	0 %

[0006] 生物基丁基橡膠的分子量M<sub>w</sub>和對照樣品相當。

## 實例3

使實例1中獲得的冷凝的液體丁烯保持接觸5Å分子篩吸附劑約48小時。異丁烯低聚物的存在通過<sup>1</sup>H NMR (第5圖)證實。純化液體異丁烯在5Å分子篩上的定量低聚化在室溫下證實純化時間大於48小時。製備的低聚丁烯主要是二異丁烯和三異丁烯。

發明詳述中引用的所有文獻，其相關部分通過引用併入本文；任何文獻的引用不能理解為允許是相對於本發明是現有技術。

明顯的是，本發明的上述實施方案是示例性的，並且可以以多種方式來改變。這些現在或將來的改變不認為偏離本發明的精神和範圍，並且對於本領域技術人員而言是明顯的所有這些改變包括在所附申請專利範圍的範圍內。

## 【圖式簡單說明】

[0007] 現在通過參照附圖來描述本發明，其中：

第1圖示出異丁醇脫水以製備丁烯的反應途徑；

第2圖示出獲得可再生異丁烯和製備異丁烯-基聚合物的方法；

第3圖示出生物-異丁醇(由GEVO供應，典型組成：94%異丁烯和6%線性丁烯：1-丁烯，順式和反式-2-丁烯)脫水後的GC/MS痕跡；

第4圖示出用5Å UOP分子篩處理以除去線性丁烯之前(底部)和之後(頂部)的GC/MS痕跡；

第5圖示出純化的異丁烯的低聚化後<sup>1</sup>H NMR痕跡。

## 【主要元件符號說明】

[0008]	10	泵
	20	預熱器
	30	脫水反應器
	40	冷卻單元
	50	分離器
	60	冷凝器
	70	乾燥器
	80	純化單元
	90	蒸餾柱
	100	聚合反應器
	ppm	百萬份

專利案號：100135556



日期：100年12月12日

## 發明專利說明書

※申請案號：100135556

※IPC分類：C08F 10/10 (2006.01)

※申請日：(100.9.30)

C07C 7/12 (2006.01)

一、發明名稱：

C07C 1/20 (2006.01)

來自可再生源的異丁烯的聚合物

Polymers Of Isobutene From Renewable Sources

二、中文發明摘要：

本發明涉及從可再生源製備異丁烯的方法、以及它們在製備可再生聚合物中的用途。本發明還公開純化異丁烯，使用微孔吸附性材料選擇性除去1-丁烯、順式-2-丁烯和反式-2-丁烯，以及使純化的液體異丁烯低聚化從而形成二異丁烯和三異丁烯。

三、英文發明摘要：

The present invention is directed to a method for preparing isobutene from a renewable source and their use in the preparation of renewable polymers. The invention also discloses purification of isobutene, selective removal of 1-butene, cis-2-butene and trans-2-butene using microporous adsorbent material, and the oligomerization of the purified liquid isobutene yielding diisobutenes and triisobutenes.

## 七、申請專利範圍：

- 1 . 一種製備可再生聚異丁烯聚合物的方法，包括：
  - a) 提供包含異丁烯和一種或多種線性丁烯的烯烴混合物，其中所述烯烴混合物得自可再生烴源；
  - b) 使所述烯烴混合物接觸有效氣孔大小為5Å至5.4Å的吸附性微孔材料，其中所述線性丁烯選擇性吸附至所述微孔材料；
  - c) 從接觸所述微孔材料而分離所述異丁烯；以及
  - d) 聚合所述可再生異丁烯以獲得所述可再生聚合物。
- 2 . 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所述步驟d)包括在另外單體存在下聚合異丁烯以形成異丁烯的共聚物。
- 3 . 如申請專利範圍第2項所述之方法，其中所述共聚物是丁基橡膠。
- 4 . 如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之方法，還包括：
  - i) 提供包含得自可再生烴源的一種或多種丁醇的醇混合物；
  - ii) 使所述醇混合物接觸脫水催化劑，從而形成包含一種或多種線性丁烯和異丁烯的烯烴混合物。
- 5 . 如申請專利範圍第1至4項中任一項所述之方法，其中所述聚合在陽離子聚合條件下進行。
- 6 . 如申請專利範圍第1至5項中任一項所述之方法，其中所述烯烴混合物接觸所述微孔材料約1小時至約24小時。
- 7 . 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之方法，其中所述微孔材料包括氧化鋁-矽酸鹽。
- 8 . 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之方法，其中所述

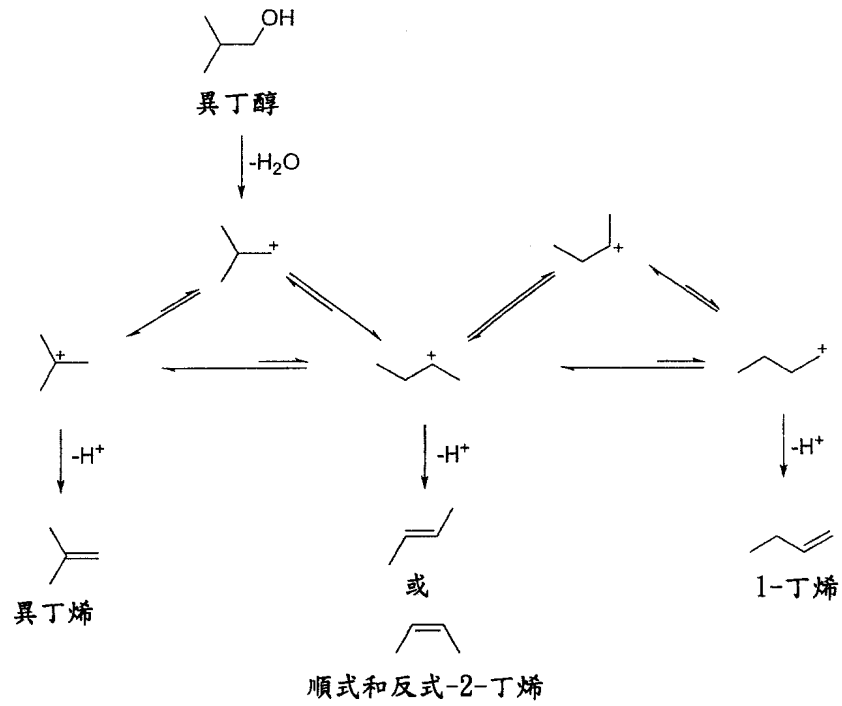
烯烴混合物為液態。

- 9 . 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之方法，其中所述烯烴混合物為氣態。
- 10 . 通過如申請專利範圍第1至9項中任一項所述之方法製備的可再生聚合物。
- 11 . 一種聚異丁烯聚合物，包含衍生自可再生烴源的異丁烯單元，並且具有的總生物基含量大於0%。
- 12 . 如申請專利範圍第11項所述之聚合物，包含的總生物基含量大於20%，優選大於40%，更優選大於60%，甚至更優選大於80%。
- 13 . 一種製備高純度可再生異丁烯的方法，包括：
  - a) 提供包含異丁烯和一種或多種線性丁烯的烯烴混合物，其中所述烯烴混合物得自可再生烴源；
  - b) 使所述烯烴混合物接觸有效氣孔大小為5Å至5.4Å的吸附性微孔材料，其中所述線性丁烯被所述微孔材料選擇性吸附；以及
  - c) 從接觸所述微孔材料而分離所述可再生異丁烯。
- 14 . 如申請專利範圍第13項所述之方法，還包括：
  - ii) 提供包含得自可再生烴源的一種或多種丁醇的醇混合物；
  - iv) 使所述醇混合物接觸脫水催化劑，從而形成包含一種或多種線性丁烯和異丁烯的烯烴混合物。
- 15 . 如申請專利範圍第13或14項所述之方法，其中所述一種或多種丁醇通過玉米生物質的發酵而製備。

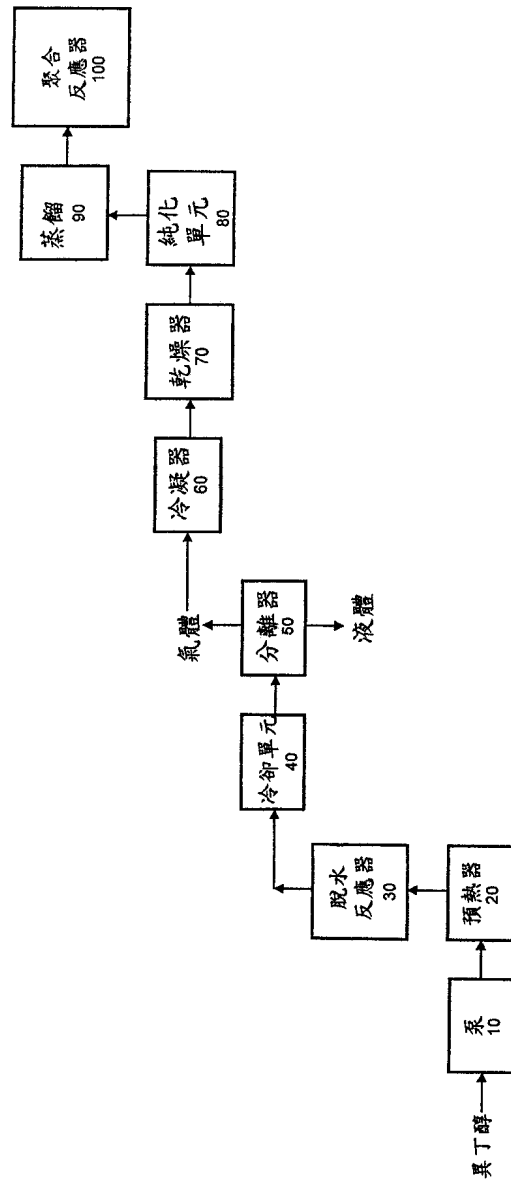
- 16 . 如申請專利範圍第13至15項中任一項所述之方法，其中所述烯烴混合物接觸所述微孔材料約1至約24小時。
- 17 . 如申請專利範圍第13至16項中任一項所述之方法，其中所述微孔材料包括氧化鋁-矽酸鹽。
- 18 . 如申請專利範圍第13至16項中任一項所述之方法，其中所述烯烴混合物為液態。
- 19 . 如申請專利範圍第13至16項中任一項所述之方法，其中所述烯烴混合物為氣態。
- 20 . 通過如申請專利範圍第13至19項中任一項所述之方法製備的高純度可再生異丁烯。
- 21 . 一種製備一種或多種低聚異烯烴的方法，包括：
  - a) 在適於異烯烴低聚化的條件下使包含所述異烯烴的反應混合物接觸吸附性微孔材料，基於烯烴的臨界直徑，所述吸附性微孔材料的有效孔徑優選吸附線性烯烴並且排除異烯烴，以及
  - b) 從接觸所述微孔材料而分離所述低聚異烯烴。
- 22 . 如申請專利範圍第21項所述之方法，其中所述吸附性微孔材料的有效氣孔大小為約3Å至約10Å。
- 23 . 如申請專利範圍第21或22項所述之方法，其中所述異烯烴是異丁烯。
- 24 . 如申請專利範圍第21至23項中任一項所述之方法，其中所述低聚異烯烴包括二異丁烯和三異丁烯中的至少一種。
- 25 . 如申請專利範圍第21至24項中任一項所述之方法，其中所述微孔材料包括氧化鋁-矽酸鹽。
- 26 . 如申請專利範圍第21至25項中任一項所述之方法，其中所述異烯烴接觸所述吸附性微孔材料超過24小時。

- 27 . 如申請專利範圍第21至26項中任一項所述之方法，其中所述反應溫度為15°C至250°C。
- 28 . 如申請專利範圍第21至26項中任一項所述之方法，其中所述低聚化在室溫下進行。
- 29 . 如申請專利範圍第21至28項中任一項所述之方法，其中通過水性漿料測量，所述吸附性微孔材料的pH為8至11。

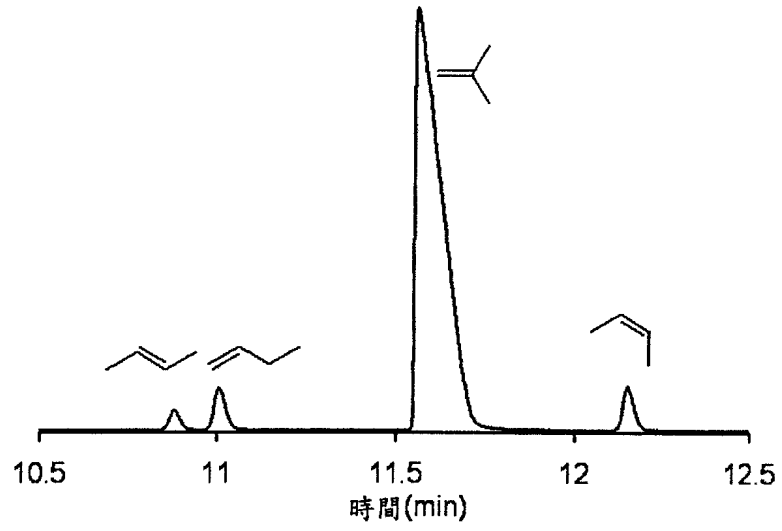
八、圖式：



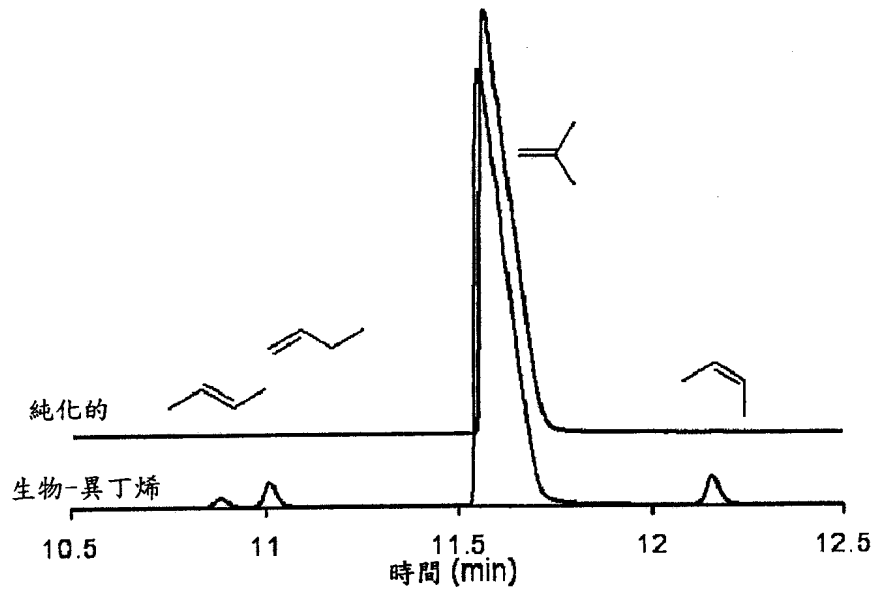
第 1 圖



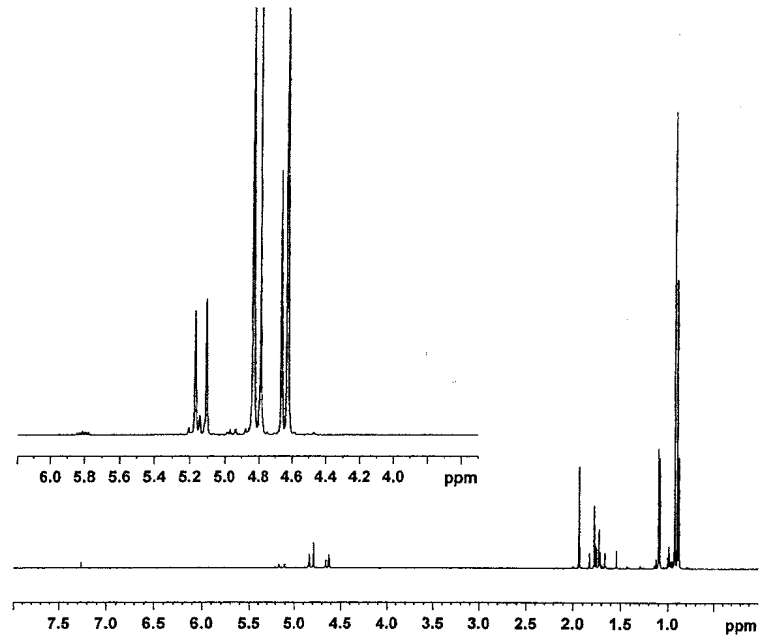
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第2圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	泵
20	預熱器
30	脫水反應器
40	冷卻單元
50	分離器
60	冷凝器
70	乾燥器
80	純化單元
90	蒸餾柱
100	聚合反應器

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：