[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01D 61/36 (2006.01)
B01D 71/24 (2006.01)
C07C 68/08 (2006.01)
C07C 68/06 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815178.X

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1248772C

[22] 申请日 2002.5.3 [21] 申请号 02815178.X
[30] 优先权
[32] 2001.6.26 [33] US [31] 09/891，908
[86] 国际申请 PCT/US2002/013979 2002.5.3
[87] 国际公布 WO2003/002237 英 2003.1.9
[85] 进入国家阶段日期 2004.2.2
[71] 专利权人 埃克森美孚研究工程公司
地址 美国新泽西
[72] 发明人 J·S·布沙南 L·J·奥特曼
J·W·迪尔
审查员 董晓静

[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 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

用膜分离不同极性有机液体

[57] 摘要

一种从不同极性流体的混合物中分离至少一种极性较低流体的方法，包括使至少一种低极性或非极性聚合物膜与该流体混合物在一定条件下接触，从而使至少一种极性较低流体选择性渗透通过所述膜，其中所述膜中与碳原子化学键合的杂原子同碳原子数之比小于约 0.2，优选小于约 0.05。

1.一种从不同极性流体的混合物中分离至少一种极性较低流体的方法，包括：

使至少一种低极性或非极性聚合物膜与所述包含不同极性流体的混合物在渗透提取或渗透蒸发条件下接触，从而使所述至少一种极性较低流体渗透通过所述膜，其中所述聚合物膜的相对扩散系数大于1，由选自天然胶乳、合成胶乳、或未取代脂族烃、或硅氧烷聚合物或弹性体的至少一种材料组成。

2.权利要求 1 的方法，进一步包括洗脱渗透通过所述膜的所述至少一种极性较低流体的步骤。

3.权利要求 1 的方法，其中所述包括不同极性流体的混合物包括碳酸二甲酯、乙二醇和甲醇，并且所述极性较低流体包括碳酸二甲酯。

4.权利要求 1 的方法，其中所述膜与化学反应器成一体。

5.权利要求 3 的方法，其中所述包括不同极性流体的混合物是通过碳酸亚乙酯和甲醇反应形成的。

6.权利要求 1 的方法，其中所述混合物与两个或更多个低极性或非极性聚合物膜顺序接触，其中从一个膜渗透出来的液体与下一个相邻的膜接触。

7.权利要求 6 的方法，其中所述膜相对于与各膜接触的可选择性渗透的流体具有不同的流通量和不同的选择性。

8.权利要求 1 的方法，其中所述膜进一步包括多孔载体层。

9.权利要求 1 的方法，其中所膜是包括多个聚合物层的复合膜。

10.权利要求 1 的方法，其中所述极性较低流体包括氢。

11.权利要求 1 的方法，其中所述膜是合成的或天然存在的胶乳膜，其中所述合成胶乳膜选自聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、氯丁橡胶和它们的混合物。

12.权利要求 1 的方法，其中所述膜中与碳原子化学键合的杂原子同碳原子数之比为小于 0.2。

13.权利要求 12 的方法，其中所述比小于 0.05。

14.一种制备碳酸二烷基酯的方法，其包括以下步骤：

(a)使链烷醇与碳酸亚烷基酯反应，由此形成包括所述碳酸二烷基酯、所述链烷醇和所述碳酸亚烷基酯的产物混合物；和

(b)通过使所述产物混合物在渗透提取或渗透蒸发条件下与至少一种低极性或非极性聚合物膜接触，将至少一部分所述碳酸二烷基酯从所述产物混合物中分离出来，其中所述条件能够产生包括所述碳酸二烷基酯的渗透液，其中所述聚合物膜的相对扩散系数大于 1，由选自天然胶乳、合成胶乳、或未取代脂族烃、或硅氧烷聚合物或弹性体的至少一种材料组成。

15.权利要求 14 的方法，其中所述产物混合物进一步包括亚烷基二醇。

16.权利要求 14 的方法，其中所述碳酸二烷基酯是碳酸二甲酯。

17.权利要求 14 的方法，其中所述膜中与碳原子化学键合的杂原子同碳原子数之比小于 0.2。

18.权利要求 17 的方法，其中所述比小于 0.05。

用膜分离不同极性有机液体

本发明涉及有机液体的分离。更具体而言，本发明涉及一种利用低极性或非极性膜基于有机液体的极性来分离有机液体的方法。

发明背景

通过各种技术包括吸附或蒸馏来分离液体混合物是众所周知的。但是这些传统技术通常需要高的投资。例如，通过蒸馏分离液体需要昂贵的蒸馏塔、加热器、热交换器及大量的辅助设备如泵、收集容器、真空发生装置等。蒸馏操作通常还会有与加热、冷却和材料输送有关的高的操作费用。

此外，为完成分离，被分离的材料的特性将使设备或处理超出简单蒸馏所需的设备或处理。例如，当被分离的混合物形成共沸物，该分离将需要一系列步骤(如用两个或多个塔)或需要向该分离体系添加其它材料。

吸附体系也存在与蒸馏类似的问题。

因此，能够分离蒸馏或吸附体系难以分离或分离成本昂贵的混合物是有利的。

用膜技术分离蒸馏或吸附难以分离的混合物是本领域公知的，其包括使用多孔和无孔膜。依据溶解和扩散机理利用通过膜的速率不同，用无孔膜分离互溶液体的混合物。已经提出了利用膜通过渗透蒸发、蒸发渗透或渗透提取(perstraction)来分离有机物混合物或水/有机物混合物的许多方法。虽然这些技术中的每一种均依赖于溶解和扩散机理来通过膜，但操作参数却相当不同。

在渗透蒸发的情况下，要分离的液体被进料至膜的一侧，同时降低压力或使载气经过膜的另一侧以使要分离的材料以气体的形式渗透通过膜。蒸发渗透的不同之处在于混合物的蒸汽被进料至膜的一侧，并通过冷却并冷凝渗透出来的蒸汽来回收渗透通过膜的材料。渗透提

取与渗透蒸发的不同之处在于要分离的材料以液体渗透通过膜并且载体物流也是液体。

应用这类膜分离方法的实例包括使用具有活性阴离子基团的聚合物膜分离有机物/水混合物、用醋酸纤维素酯膜或聚乙烯醇膜分离乙醇/水混合物、用聚丙烯腈共聚物膜分离有机物/水混合物或有机物混合物以及用交联聚乙烯醇膜分离有机物混合物。

Pasternak 等人的 **US 4,798,674** 描述了用交联聚乙烯醇膜和膜形式的高分子量离子交换树脂经渗透蒸发来浓缩含有 C_1-C_3 醇和含氧有机物的带电溶液，所述含氧有机物选自有机醚、醛、酮和酯。醇渗透通过该膜的速度高于含氧化合物，因此使该含氧化合物得到浓缩。

本发明的发明人意外发现可用低极性或非极性无孔膜将极性相对于不同极性液体混合物降低的液体从该混合物中选择性分离。

发明概述

本发明是一种从不同极性流体的混合物中分离至少一种极性较低流体的方法。

从不同极性流体的混合物中分离至少一种极性较低流体的方法，包括使至少一种低极性或非极性聚合物膜与包括不同极性流体的混合物在一定条件下接触，从而使至少一种极性较低流体选择性渗透通过该膜，其中所述膜中与碳原子化学键合的杂原子与碳原子数之比为小于约 **0.2**，优选小于约 **0.05**。优选地，该方法包括洗脱所述至少一种渗透通过该膜的极性较低流体的步骤。该洗脱步骤包括使溶剂流体经过与所述混合物在一定条件下接触的膜的一侧的相反侧，以此将极性较低流体从该膜带走。该混合物通常包括不同极性的流体，如碳酸二甲酯、乙二醇和甲醇，并且其中极性较低流体包括碳酸二甲酯。此外，当氢是极性较低流体时，用本发明的方法也是可行的。

本发明还包括使用与化学反应器成一体的这种膜，其中包括不同极性流体的混合物经碳酸亚乙酯和甲醇反应形成。

任选地，两个或更多个低极性或非极性聚合物膜与混合物顺序接触，其中渗透自一个膜的液体与下一个相邻的膜接触，并以此类推。

所述膜相对于与每个膜接触的可选择性渗透的一种流体或多种流体优选具有不同的流通量(flux rates)和不同的选择性。该膜可进一步包括多孔载体层，并通常是一种包括多个聚合物层的复合膜。

本发明还包括制备碳酸二烷基酯的方法，其包括以下步骤：(a)使链烷醇与碳酸亚烷基酯反应，由此形成包括碳酸二烷基酯、链烷醇和碳酸亚烷基酯及任选的亚烷基二醇的产物混合物；及(b)通过使至少一种低极性或非极性聚合物膜与该产物混合物在产生包括碳酸二烷基酯、优选为碳酸二甲酯的渗透液的条件下接触，将至少一部分碳酸二烷基酯从该产物混合物中分离出来。

本发明的其它目的、优点及新的特征将在说明书及以下实施例中描述，并且对于本领域技术人员来说，通过考察以下内容或实施本发明，一些内容是明显的。本发明的目的和优点可依据所附的权利要求中具体指出的方案及组合来实现和达到。

优选实施方案的详细描述

在本文及权利要求中所用的术语“极性较低”，当涉及流体时(如液体和/或气体)，其指与流体混合物中至少一种其它极性较高的流体相比极性相对较低的流体。例如假设一种流体混合物含有流体 1、流体 2、流体 3 和流体 4，并且连续排列的各流体的极性均高于其前面的流体(即针对极性：流体 1<流体 2<流体 3<流体 4)。则流体 1 至流体 3 中的各流体均可以作为极性较低流体，因为在这四种流体混合物中至少一种流体 4 的极性高于流体 1 至流体 3 各流体。

本发明是一种基于有机流体的相对极性来分离有机流体(如液体和/或气体)混合物的方法。更具体地说，是一种用低极性或非极性的无孔聚合物膜从不同极性液体的混合物中选择性分离极性相对较低的一种液体或多种液体的方法。

因此本发明的方法适合于例如以下分离任务，即从醇中去除碳酸二烷基酯、从二醇中去除碳酸二烷基酯、从醇/水混合物或二醇/水混合物中去除碳酸二烷基酯、从吡啶中去除烷基吡啶、及从含有原料酸及醇的反应混合物中去除酯。本发明的方法还适用于从气体混合物中分

离氢，例如，从含氢、一氧化碳、二氧化碳及甲烷的合成气中分离氢。

能够用于本发明的膜包括由低极性或非极性聚合物材料制成的膜。这些膜优选是无孔聚合物膜(即无孔指的是不允许大尺寸颗粒通过)。该聚合物膜可以是合成膜或是由天然存在的聚合物材料如天然胶乳制成的。

对于给定的低极性或非极性膜对本发明的适用性可通过竞争扩散试验来确定，其中使极性类和非极性类的混合物扩散通过该膜。在下面的实施例 1 中描述了一种这类试验。相对扩散系数(即非极性类的扩散系数除以极性类的扩散系数)大于 1 是所需的，大于 3 是优选的。

用于本发明的膜是由在三叶胶树(Hevea brasilensis)中发现的天然胶乳制成的低极性或非极性胶乳基膜。天然三叶胶乳已被描述为含分散在含水乳清相中的橡胶和非橡胶颗粒的细胞质体系。通常，三叶天然橡胶含有约 93-95wt%顺式-1-4 聚异戊二烯。所述非橡胶部分由水(0.30-1.0wt%)、丙酮提取物(1.5-4.5wt%)、蛋白质(2.0-3.0wt%)和灰分(0.2-0.5wt%)组成。

该天然橡胶中的双键发生常见的化学反应如加成、取代和环氧化。因此天然橡胶能够被加工或改性以改变它的物理性质。例如，天然橡胶能够被氯化以提高其抗化学侵蚀性，能够与过酸反应以提供环氧化天然橡胶，该环氧化天然橡胶具有提高的耐油性及降低的透气性，或能够被硫化(或交联)以提高更大温度范围内的强度。该膜还可以是合成的低极性或非极性胶乳膜。

该膜还可以是合成的低极性或非极性聚合物基膜，例如，聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物或氯丁橡胶。该合成的低极性或非极性聚合物膜还可以由两种或更多种聚合物的混合物组成。该聚合物膜的分子结构将决定它的相对极性。通常，大多数未取代的脂族烃或硅氧烷聚合物和/或弹性体具有相对低的极性或是非极性的，并且将适用于本发明，前提条件是它们还表现出所需要的物理特性。

对于碳基非极性聚合物膜，膜中与碳原子化学键合的杂原子同碳原子数之比小于 0.2 杂原子/碳原子是优选的，更优选小于 0.05，所述

杂原子如氧、氮或氯。因此，一些常见的缩聚物如尼龙6,6(聚酰胺)和聚对苯二甲酸乙二酯的杂原子含量不在此优选范围内。

本发明的膜还可以是两层或更多层聚合物层组成的复合膜。优选地，该复合膜的第一外侧由低极性或非极性聚合物材料组成以使极性较低流体从该第一外侧中的混合物中分离出来。优选地，在该复合膜的第一外侧及第二外侧之间有一个或更多个内层。这些内层必须是能够使至少一种从起始流体混合物中分离的非极性流体扩散的合适材料。任选地，可以如此选择这些内层以使并非所有扩散入该膜第一外侧的非极性流体扩散。例如，该内层具有足够的数量和/或厚度以使等极性流体混合物中的小直径分子优先扩散。该内层优选由聚合物材料制成。选择第二外层必须使低极性或非极性流体从膜中扩散出来成为第二流体或流体混合物。该第二外层优选由聚合物材料制成。

对于给定膜所需的物理特性取决于与膜接触的渗透相和残液相的化学组成、温度和压力。重要的是该膜必须保持完整，同时对所要分离的物质提供所需的分离性能。

本发明的膜的分离性能由溶解-扩散过程来控制。通常，不同极性材料的第一流体混合物(如气体和/或液体混合物)与适当的低极性或非极性膜的第一面接触，并且第二溶剂流体与所述膜的第二面接触。该膜的特征在于：(a)在第一面吸附流体混合物中的至少一种组分，如混合物中极性最低的材料；(b)使该组分扩散通过该膜的厚度；和(c)使该组分从第二面脱附至溶剂流体中。然后通过该膜建立该组分的化学势梯度或浓度梯度，第一流体混合物中的势或浓度大于第二侧溶剂流体侧。

该组分从第一流体混合物至第二流体的总迁移速率取决于以下方面：(1)该组分在膜的第一面中的吸附程度和吸附速率；(2)该组分通过该膜的扩散速率；和(3)该组分从第二面脱附至溶剂流体中的脱附程度和脱附速率。

如果吸附程度或吸附速率低，那么不管该组分在膜中的扩散速率或脱附至溶剂流体中的脱附速率如何，该组分的总迁移速率都将是低

的。该组分的吸附程度和/或吸附速率可能会低，例如由于其在第一流体混合物中的浓度低导致该组分至第一面的迁移速率低。此外，该组分可能溶胀或塑化该第一面因此使第一流体混合物中的其它组分吸附至该第一面中。这种溶胀可通过在该膜中加入交联剂、通过将膜材料与不会被该组分溶胀的物质(如聚合物)混合(即掺杂)、通过加入降低膜对该组分的亲合力的物质、及通过在膜的胶乳材料中诱导微晶的形成来抑制。进而，在操作条件下，稳定态下的该膜的表面区域中的空隙的特征尺寸通常是能阻碍吸附不需要组分的尺寸。

通常，该组分的扩散速率随其直径减小而增加。但是，在直径大体上相同的组分间，长度较长(即较大的高径比)的那些通常扩散较慢。即使在延伸形式(如溶解或扩散)及明显吸附(所谓的“蛇笼”效应)时具有小的直径，但长度大的组分(如聚合物)也根本不扩散。膜材料中的空隙必须明显大于扩散组分(如该组分)的特性尺寸。在一些情况下，由于异常大的扩散系数，即使吸附程度低，总渗透率也可能相当高。在一些方法中(如渗透蒸发)，所吸附的组分脱附至与膜的第二面接触的溶剂流体中的速率可以如此之高和/或在溶剂流体中的脱附组分的化学势如此之低，以致第二面基本上没有所吸附的组分。在这种情况下，该组分的总迁移速率几乎可通过第二面中的缓慢扩散来完全确定。小分子和/或对膜材料具有高亲合力的分子是有利的。

如果脱附程度或脱附速率低，则该组分的总迁移速率将低，并且这与该组分通过膜的扩散速率或从第一流体混合物进入第一面的吸附速率无关。由于该组分在溶剂液体中的化学势与在该膜第二面中的化学势相比不是足够低，因此脱附程度可能会低。这可能是由于例如缺乏足够的扩散和对流来从第二面附近去除被脱附的该组分。另一方面，该组分在第二溶剂流体中的化学势如此低，以致使在第二面基本上没有所吸附的组分，从而导致该表面的扩散速率相当低。

总的迁移速率和选择性受膜的具体组成和所用的聚合物材料的物理特性(如极性)影响。例如，存在于复合胶乳橡胶中的弹性体、填料、软化剂和硫化剂的比例可能影响选择性及迁移速率。聚合物或弹性体

的分子量和粘度以及膜的厚度也可能影响迁移速率。

优选地，避免或减少填料和软化剂的加入量，从而使膜不含有或仅含有少量的这类添加剂或杂质，因为它们对膜的渗透性产生负面影响。该膜通常通过在其制备过程中加热或任选通过在制备过程中加入少量硫化剂或交联剂而被硫化(或交联)。

用本领域已知的任何方法，均可以制备本发明的膜状低极性或非极性胶乳膜，所述方法如浇铸或涂敷含水分散液或乳液及随后干燥。该含水分散液通常含有约 5-10wt%弹性体如聚异戊二烯和交联剂或硫化剂如硫或硫类物质。

可用于本发明的膜优选包括厚度为约 0.1-15 密耳，优选为 0.5-5 密耳的合适的低极性或非极性聚合物的无孔层。优选地，将该无孔层并入复合结构中，该复合结构含有一载体层，该载体层具有高的开孔率和机械强度。该载体层可以包括任何适当材料层，如纤维或非纤维的、编织的或非编织的布或网、丝网或金属网或玻璃纤维。该载体层可以是任何多孔的挠性材料，其与所接触的化学体系相容，并在特定操作条件下提供足够的机械性能。

该膜可以是任何构造，该构造防止液体通过任何不经过膜本身的其它途径由膜的一侧流向另一侧。典型的构造包括本领域已知的任何构造如平片或膜、管状或中空纤维。虽然使用单个膜是典型的，但使用一系列具有不同渗透速率和选择性的膜也是可以考虑的。通常，当使用一系列膜时，不同极性流体的混合物与膜顺序接触，以使由一个膜渗透的液体与接下来的下一个膜接触。通常，要排列膜以使它们按渗透速率由高至低和选择性由低至高的顺序进行接触。

本发明的方法对分离通过其它方法如蒸馏难以分离或分离成本昂贵的不同极性有机液体特别有效。例如，液体混合物如碳酸二甲酯和甲醇由于形成共沸物而难以通过蒸馏来分离。但是，由于碳酸二甲酯的极性比甲醇低，并且能够以比甲醇更快的速率选择性渗透通过本发明的低极性或非极性膜，因此能够从该混合物中选择分离出来。

本发明的方法能够在渗透蒸发的条件下实施，其中不同极性流体

(如液体或气体)的混合物与低极性或非极性无孔膜的一侧接触。从该混合物中分离出来的极性较低流体被吸入膜中并扩散通过该膜，如上文所述。该膜的渗透液一侧的压力保持低于渗透液的蒸汽压。优选地，该膜的渗透液一侧的压力保持在低于约 10mmHg 。通过该膜并以蒸汽形式存在的渗透液通过低温冷凝回收或可选择地通过使用移动气流带走。在渗透蒸发条件下所预期的分离实例包括从甲烷和水蒸气的混合物中分离甲烷以及从合成气中分离 CO(或可能的 CO_2)。

本发明的方法还可以在渗透提取的条件下实施，其中不同极性液体的混合物与低极性或非极性无孔膜的一侧接触。从该混合物中分离出来的极性较低液体被吸入该膜中并扩散通过该膜。通过该膜的渗透液被液体溶剂流带走。该溶剂通常包括能够使被分离的渗透物质溶解其中或易于与该渗透物质混合的任何物质。优选地，所选择的溶剂能够容易地与所希望的渗透液体分离。典型的溶剂包括如甲醇、庚烷、戊烷、己烷、环己烷或其它非活性的低沸点有机溶剂。

本发明的方法的条件根据要分离的混合物的组成和所要求的具体膜的性能特征而改变，因为温度可能影响通过膜的扩散速率，及由此可能影响总速率和选择性。例如，由本发明的方法，通过使该混合物(如反应排放物)与膜的第一侧在高达约 260°C 的温度下接触，能够从反应器排放物流中分离出由碳酸亚乙酯与甲醇的酯交换反应所得到的碳酸二甲酯。虽然压力不是关键的，但由于渗透速率受溶解/扩散机理控制，预期所接触的混合物的压力高达约 5000psia，并且预期该膜两侧的压差高达 600psi。当在渗透蒸发条件下操作时，该膜的渗透液一侧优选保持在真空下。

当不同极性液体的混合物是来自反应器的排放物流，并且其中要分离的一种组分是该反应的产物时，可以发现本发明的方法特别有效。这种排放物流的一个实例是由甲醇和碳酸亚乙酯反应得到的，其中该排放物流可含有未反应的甲醇、未反应的碳酸亚乙酯、产物碳酸二甲酯和产物乙二醇，并且其中要分离的产物是碳酸二甲酯。

所预期的是来自该反应器的排放物流经过初步分离如蒸馏以产生

例如甲醇和碳酸二甲酯的共沸物。

因此，在一种实施方案中，本发明的方法被并入化学合成如制备碳酸二烷基酯的纯化步骤中。

在另一种实施方案中，本发明的方法可以被并入反应器本身。这对于平衡反应是特别有效的，其中反应产物从反应混合物中选择采出。通过采出反应产物，平衡被改变从而能提高产率和选择性，并且可能减少反应物的量或至反应器的再循环。该反应的一个实例是链烷醇和碳酸亚烷基酯间的酯交换反应，该反应产生碳酸二烷基酯和亚烷基二醇。

酯交换反应(如碳酸亚乙酯和甲醇)的反应物通常在酯交换反应催化剂的存在下接触。该酯交换反应催化剂通常包括本领域已知的任何均相或非均相催化剂，其提供足够的反应动力学。

此类催化剂的实例包括：碱金属或碱土金属，如锂、钠、钾、铯、铍、镁、钙、锶和钡等；碱性化合物如碱金属或碱土金属的氢化物、氢氧化物、醇盐、芳氧化物和酰胺等；碱性化合物如碱金属或碱土金属的碳酸盐和碳酸氢盐、碱金属或碱土金属的有机酸盐等；叔胺如三乙胺、三丁胺、三己胺和苄基二乙胺等；含氮杂芳族化合物如 N-烷基吡咯、N-烷基吲哚、噁唑、N-烷基咪唑、N-烷基吡唑、噁二唑、吡啶、烷基吡啶、喹啉、烷基喹啉、异喹啉、烷基异喹啉、吖啶、烷基吖啶、菲咯啉、烷基菲咯啉、嘧啶、烷基嘧啶、三嗪和烷基三嗪等；环脒如二吖二环十一碳烯(DBU)和二吖二环壬烯(DBN)等；铵化合物如氧化铵、卤化铵、氢氧化铵、碳酸铵、硝酸铵、硫酸铵和有机酸铵盐等；锡化合物如三丁基甲氧基锡、三丁基乙氧基锡、二丁基二甲氧基锡、二乙基二乙氧基锡、二丁基二乙氧基锡、二丁基二苯氧基锡、二苯基二甲氧基锡、醋酸二丁基锡、三丁基氯化锡和 2-乙基己酸锡等；锌化合物如二甲氧基锌、二乙氧基锌、亚乙基二氧基锌和二丁氧基锌等；铝化合物如三甲基氧铝、三异丙氧基铝和三丁氧基铝等；钛化合物如四甲氧基钛、四乙氧基钛、四丁氧基钛、二氯二甲氧基钛、四异丙氧基钛、醋酸钛和乙酰丙酮钛等。磷化合物如三甲基膦、三乙基膦、三

丁基膦、三苯基膦、卤化三丁基甲基鏻、卤化三辛基丁基鏻和卤化三苯基甲基鏻等；锆化合物如卤化锆、二茂锆、乙酰丙酮锆、醇化锆和醋酸锆等；铅及含铅化合物如铅氧化物如 PbO、PbO_2 和 Pb_3O_4 等；铅硫化物如 PbS、Pb_2S_3 和 PbS_2 等；铅氢氧化物如 $Pb(OH)_2$、$Pb_3O_2(OH)_2$、$Pb_2[PbO_2(OH)_2]$ 和 $Pb_2O(OH)_2$ 等；铅酸盐如 Na_2PbO_2、K_2PbO_2、$NaHPbO_2$ 和 $KHPbO_2$ 等；高铅酸盐如 Na_2PbO_3、$Na_2H_2PbO_4$、K_2PbO_3、$K_2[Pb(OH)_6]$、K_4PbO_4、Ca_2PbO_4 和 $CaPbO_3$ 等；铅碳酸盐和它们的碱式盐如 $PbCO_3$ 和 $PbCO_3.Pb(OH)_2$ 等；烷氧基铅化合物和芳氧基铅化合物如 $Pb(OCH_3)_2$、$(CH_3O)Pb(OPh)$ 和 $Pb(OPh)_2$ 等；有机酸铅盐和碳酸盐及它们的碱式盐如 $Pb(OCOCH_3)_2$、$Pb(OCOCH_3)_4$ 和 $Pb(OCOCH_3)_2.PbO.3H_2O$ 等；有机铅化合物如 Bu_4Pb、Ph_4Pb、Bu_3PbCl、Ph_3PbBr、Ph_3Pb(或 Ph_6Pb_2)、Bu_3PbOH 和 Ph_2PbO 等，其中 Bu 代表丁基、Ph 代表苯基；铅合金如 Pb-Na、Pb-Ca、Pb-Ba、Pb-Sn 和 Pb-Sb 等；铅矿如方铅矿和锌矿等；这些铅化合物的水合物；离子交换剂如含有叔(teriary)氨基、酰胺或至少一种选自磺酸根、羧酸根和磷酸根的离子交换基团的阴离子交换树脂；含有季铵基作为离子交换基团的强碱性固体阴离子交换剂等；固体无机化合物如二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、硅酸铝、硅酸镓、各种沸石、各种经金属交换的沸石、经铵交换的沸石；和它们的混合物。

优选的均相酯交换反应催化剂包括醇盐和碱性氢氧化物和碳酸盐如甲醇钠和氢氧化钠。优选的非均相酯交换反应催化剂包括含有叔胺、季铵、磺酸或羧酸官能团的阴离子交换树脂，含有碱土金属卤化物的固体载体催化剂如 US 5,498,743 中所述的那些，在此引入该专利作为参考，或单独的无机固体载体催化剂如氧化铝、假勃姆石、MgO 和 MgO/Al_2O_3 水滑石或含有周期表的第 1、2、4-10、12 和 13-17 族(IUPAC 分类，以前的第 1A、2A、4B-8B、2B 和 3A-7A 族)中的至少一种元素的离子、金属、化合物或络合物的无机固体载体催化剂。

该催化剂可以固体、可溶性固体或液体形式使用，并优选是可溶性固体形式。固体催化剂如碱金属碳酸盐或碱金属卤化物可以溶解在

一种或多种碳酸亚烷基酯物流、链烷醇物流或其它可以输送至反应器中的物流中。固体催化剂还可以用于固定床或流化床中或被流化以加强酯交换反应。

酯交换反应条件通常包括反应温度范围为约 32°F(0°C)至约 500°F(260°C)，优选为约 70°F(21°C)至约 400°F(204°C)，和更优选为约 100°F(38°C)至约 300°F(149°C)。过高的温度可能导致碳酸二烷基酯分解成不需要的热解产物如二氧化碳，并可能降低产率或膜的选择性。过低的温度可能导致碳酸亚烷基酯和链烷醇的转化率降低。适当的反应压力范围通常为约 0psig 至约 5000psig，优选为约 50psig 至约 1000psig，更优选为约 50psig 至约 500psig。过低的压力可能导致链烷醇蒸发，从而导致链烷醇和含碳酸二烷基酯的产物一起带走。

在该反应中，胶乳基低极性或非极性无孔膜，优选为聚异戊二烯膜，将被并入至酯交换反应器中，该反应器用来使碳酸亚乙酯与甲醇反应产生碳酸二甲酯和乙二醇。利用本发明的这种膜，来自反应区的产物碳酸二甲酯能够作为渗透液从反应混合物中选择分离并被采出。

残液流通常含有乙二醇少量碳酸二甲酯、未反应的甲醇和未反应的碳酸亚乙酯。其还可含有均相酯交换反应催化剂，如果使用的话。含有未反应的碳酸亚乙酯的残液流被回收至该酯交换反应器或可能直接至水解反应器以将未反应的碳酸亚乙酯转化成乙二醇。

膜分离过程可以在渗透蒸发或渗透提取条件下进行。在渗透蒸发条件下，膜的渗透液一侧通常保持在真空下，并且可以用惰性气体吹扫物流如 N_2 将气相渗透液物流带离该膜，该渗透液物流含有碳酸二甲酯。在渗透提取条件下，用液体溶剂物流如庚烷将含有碳酸二甲酯的液相渗透液物流带离该膜。

在某些情况下，使用将与要分离的物质一起使用的溶剂是有利的。例如，对于含烷基碳酸酯的渗透液物流来说，由于烷基碳酸酯可以用作汽油的氧化物添加剂，因此可以用适当的汽油掺混组分作为溶剂吹扫物流，由此避免了烷基碳酸酯和该溶剂的分离步骤。

以下实施例仅是出于说明的目的。本发明的范围不受以下实施例

的任何限制。

实施例

进行静态实验，其中将有机物的各种混合物置于低极性或非极性胶乳膜的一侧，并且将溶剂置于该膜的另一侧。该静态系统的温度保持在约 70°F(21°C)，并通过 GC 测定所述膜每侧的组成随时间的变化。

实施例 1

在该实施例中，将含有 3.72g 碳酸二甲酯(DMC)和 3.25g 碳酸亚乙酯(EC)的混合物与 10ml 甲醇(MeOH)混合。将该混合物置于 Trojan® 牌未润滑的胶乳安全套内，该安全套可由纽约 Carter-Wallace 分部 Youngs 橡胶公司商购得到。将该安全套系紧并悬浮在装在玻璃烧杯中的 200ml MeOH 溶剂中。用气相色谱测量 24 小时内所述安全套内(侧 1)混合物的组成及所述安全套外(侧 2)溶剂的组成。结果列于下表 1 中。

表 1 DMC 和 EC 的静态试验结果(wt%)

时间(小时)	DMC(侧 1)	EC(侧 1)	DMC(侧 2)	EC(侧 2)
0	54	46		
.25	51	49	100	0
.83	52.6	47.4	100	0
2.25	52	48	96.5	3.4
5.75	46.2	53.8	95	5
24	20	80	88.4	11.6

由表 1 可以看出 DMC 扩散通过该胶乳膜比 EC 快。

实施例 2

在与实施例 1 类似的静态试验中，将来自沸石催化的酯交换反应的 10ml 反应产物置于 Trojan®牌胶乳安全套内部(侧 1)并系紧，所述反应产物含有 9.3wt%DMC、50.1wt%羟乙基甲基碳酸酯(HMC)、28.4wt%EC 和 12.2wt%乙二醇(EG)。然后将所述安全套悬在 400ml MeOH(侧 2)中。通过 GC 测量 48 小时内每一侧的组成。针对侧 1 测量 DMC、HMC 和 EC 占总混合物的 wt%。不记录 EG 量随时间的变化。针对侧 2 确定 DMC、HMC 和 EC 相对于彼此的组成 wt%。结果

列于下表 2 中。

表 2 DMC、HMC 和 EC 的静态试验结果(wt%)

时间 (小时)	DMC (侧 1)	HMC (侧 1)	EC (侧 1)	DMC (侧 2)	HMC (侧 2)	EC (侧 2)
0	9.3	50.1	28.4			
1.3				86.5	5.4	8.1
3.75	7	53.8	27.1	77.6	11.1	11.3
21.5	2.6	55.3	29.2	68.5	13.6	17.9
28	1.2	57.8	28	62	18	20
48				57.9	18.1	23.8

从表 2 可以看出 DMC 扩散通过胶乳膜比 HMC 快。虽然上表中未记录 EG 的量，但应注意到其主要保留在胶乳膜的侧 1 中，从而证明 DMC 扩散通过胶乳膜比 EG 快。

实施例 3

在类似于实施例 1 的静态试验中，将 5.0g DMC 和 15g MeOH 的混合物置于胶乳安全套膜的侧 1 中，并将 200ml 庚烷置于胶乳安全套膜的侧 2 中。通过 GC 测量 20 小时内每一侧的组成。结果列于下表 3 中。

表 3 DMC 和 MeOH 的静态试验结果(wt%)

时间(小时)	DMC(侧 1)	M(侧 1)	DMC(侧 2)	M(侧 2)
0	16.3	83.7		
1.67	6.8	93.2	30.7	69.3
20	6.3	93.7	24.3	75.6

从表 3 中可以看出 DMC 扩散通过胶乳膜比 MeOH 快。

虽然我们已给出并描述了本发明的几种实施方案，但必须清楚地理解本领域技术人员易于作出许多变更。因此我们不希望受限于所给出和描述的细节，而倾向于所有变更或改变都落入所附权利要求的范围。