



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103764268 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201280039107.6

斯蒂芬·拉尔夫·福格尔 W·徐

(22)申请日 2012.07.17

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103764268 A

代理人 麦善勇 高钊

(43)申请公布日 2014.04.30

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B01J 8/00(2006.01)

13/207,122 2011.08.10 US

G07C 29/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.02.10

(56)对比文件

WO 8805768 A1,1988.08.11,

WO 8805768 A1,1988.08.11,

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/047003 2012.07.17

CN 1230169 A,1999.09.29,

EP 0579153 A2,1994.01.19,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/022565 EN 2013.02.14

WO 9421377 A1,1994.09.29,

JP 2007055970 A,2007.03.08,

(73)专利权人 沙特阿拉伯石油公司
地址 沙特阿拉伯宰赫兰

CN 1092757 A,1994.09.28,

审查员 曹发

(72)发明人 易卜拉欣·阿巴 阿代什·哈拉利

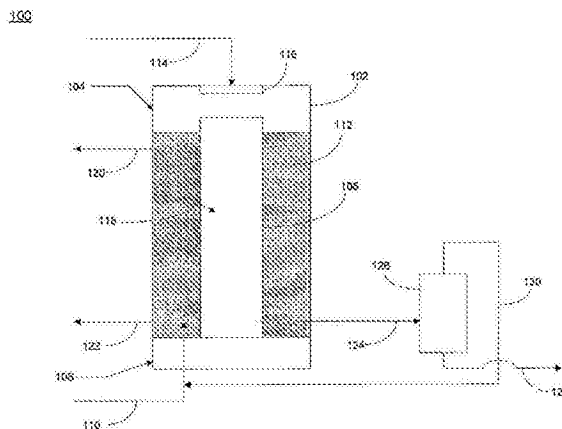
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

使用集成膜反应器的烯烃水合方法

(57)摘要

本发明提供了一种烯烃水合方法和反应器，其中集成膜选择性地从所述反应器中移除醇产物，从而提高了收率。



1. 一种用于烯烃的催化水合的反应器,所述反应器包括:
催化反应区,该催化反应区被渗透膜分隔,所述膜将所述催化反应区分隔为所述反应区的渗透物侧和渗余物侧,其中所述渗余物侧包含烯烃水合催化剂;
第一出口,该第一出口被构造用于从所述反应区的渗透物侧移除流体;
第二出口,该第二出口被构造用于从所述反应区的渗余物侧移除流体;
其中所述渗透膜可操作地用于选择性移除至少一种烯烃水合产物;
其中所述渗透膜选自POL-A1_M1、疏水性PERVAP4060、WTA303或5I-15130;
其中所述催化剂为固体酸催化剂。
2. 权利要求1所述的反应器,其中所述膜选自聚合膜或无机膜。
3. 权利要求1或2所述的反应器,其中所述膜可选择性地透过醇。
4. 权利要求1或2所述的反应器,其中所述膜可选择性地透过醇和烯烃。
5. 一种使烯烃水合生成醇的方法,该方法包括以下步骤:
在足以生成醇产物的反应条件下,在反应区中使烯烃原料与水接触,其中所述反应区包含烯烃水合催化剂;和
用渗透膜从所述反应区选择性地移除至少一部分所述的醇产物,所述渗透膜对醇的通过具有选择性,其中移除一部分所述的醇产物的步骤使反应平衡移动;
其中使烯烃水合生成醇发生在权利要求1所述的反应器中;
其中所述催化剂为固体酸催化剂。
6. 权利要求5所述的方法,其中所述烯烃选自具有2至6个碳原子的烯烃。
7. 权利要求5所述的方法,其中所述烯烃选自具有3至5个碳原子的烯烃。
8. 权利要求5所述的方法,其中所述烯烃水合催化剂为固体酸烯烃水合催化剂。
9. 一种使烯烃水合生成醇的方法,该方法包括以下步骤:
在足以生成醇产物的反应条件下,在反应区中使引入的烯烃原料与引入的水接触,其中所述反应区包含固体烯烃水合催化剂;和
用渗透膜从所述反应区选择性地移除至少一部分所述的醇产物,所述渗透膜对醇的通过具有选择性,其中移除一部分所述的醇产物的步骤使反应平衡移动,
其中所述烯烃原料和所述水在引入时不含有酸催化剂,其中所述渗透膜具有分离系数及富集系数,并且
其中在所述选择性地移除的步骤中保持所述渗透膜,并且所述渗透膜选自POL-A1_M1、疏水性PERVAP4060、WTA 303或5I-15130;
其中所述催化剂为固体酸催化剂。
10. 权利要求9所述的方法,其中使烯烃水合生成醇发生在反应器中,所述反应器包括:
反应区,该反应区被渗透膜分隔,所述渗透膜将所述反应区分隔为所述反应区的渗透物侧和渗余物侧,其中所述渗余物侧包含固体烯烃水合催化剂;
第一出口,该第一出口能够使来自于所述反应区的所述渗透物侧的渗透物流体通过;
以及
第二出口,该第二出口能够使来自于所述反应区的所述渗余物侧的渗余物流体通过;
其中所述渗透膜能够选择性移除至少一种烯烃水合产物。
11. 权利要求9所述的方法,其中所述选择性地移除的步骤发生在70°C至90°C范围内的

温度下以及2.8巴的压力下。

12. 权利要求9所述的方法,其中进行所述选择性地移除的步骤,使得所述渗透膜的所述渗透物侧的压力保持在小于大气压的压力下。

13. 权利要求9所述的方法,其中所述使烯烃原料与水接触的步骤还包括:在足以生成所述醇产物的反应条件下,在所述反应区中利用吹扫气体使所述烯烃原料与水接触。

14. 权利要求13所述的方法,其中所述吹扫气体选自由氮气、氩气、氦气及其组合构成的组。

15. 权利要求9所述的方法,其中使烯烃水合生成醇发生在反应器中,所述反应器包括:

第一反应区,该第一反应区包含第一固体烯烃水合催化剂并且不包含渗透膜;

第二反应区,该第二反应区在所述第一反应区的下游并且流体连接至所述第一反应区,该第二反应区被渗透膜分隔,所述渗透膜将所述第二反应区分隔为所述第二反应区的渗透物侧和渗余物侧,其中所述渗余物侧包含第二固体烯烃水合催化剂;

第一出口,该第一出口能够使来自于所述第二反应区的所述渗透物侧的渗透物流体通过;以及

第二出口,该第二出口能够使来自于所述第二反应区的所述渗余物侧的渗余物流体通过;

其中所述第二反应区中的所述渗透膜能够选择性移除至少一种烯烃水合产物。

16. 一种使烯烃水合生成醇的方法,该方法包括以下步骤:

在足以生成醇产物的反应条件下,在反应区中使引入的烯烃原料与引入的水接触,其中所述反应区包含固体烯烃水合催化剂;和

用渗透膜从所述反应区选择性地移除至少一部分所述的醇产物,所述渗透膜对醇的通过具有选择性,其中移除一部分所述的醇产物的步骤使反应平衡移动,

其中所述烯烃原料和所述水在引入时不含有酸催化剂,

其中所述渗透膜具有分离系数及富集系数,并且

其中所述渗透膜选自POL-A1_M1、疏水性PERVAP4060、WTA303或5I-15130;

其中所述催化剂为固体酸催化剂。

17. 一种用于烯烃的催化水合的反应器,所述反应器包括:

催化反应区,该催化反应区被渗透膜分隔,所述膜将所述催化反应区分隔为所述反应区的渗透物侧和渗余物侧,其中所述渗余物侧包含固体酸烯烃水合催化剂;

第一出口,该第一出口被构造用于从所述反应区的渗透物侧移除流体;

第二出口,该第二出口被构造用于从所述反应区的渗余物侧移除流体;

所述渗透膜能够选择性移除至少一种烯烃水合产物,

其中所述膜可选择性地透过醇;

其中所述渗透膜选自POL-A1_M1、疏水性PERVAP4060、WTA303或5I-15130;

其中所述催化剂为固体酸催化剂。

使用集成膜反应器的烯烃水合方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由烯烃制备醇的方法。更具体而言,本发明涉及使用膜反应器由烯烃制备醇的集成方法。

背景技术

[0002] 通常将烯烃水合为醇,具体而言将丁烯水合为丁醇,是商业上很重要的反应,因为发现醇产物具有多种重要的工业用途。水合反应通常为酸催化反应。由于烯烃一般在水中溶解度非常低,通常需要相对较强的酸来获得所需的反应动力学。然而,通常试图避免使用强酸,这是由于酸对反应器以及相关的设备具有高腐蚀性,并且再浓缩酸的方法以及含水废物的处理是耗能的。

[0003] 一种优选的水合技术包括使用热稳定的固体催化剂。由于阳离子交换树脂和沸石能避免使用水性强酸,因此它们是重要的烯烃水合用固体催化剂。已知阳离子交换树脂在极性和非极性介质中均能提供足够的反应速率。使用与二乙烯基苯交联的磺化聚苯乙烯树脂作为催化剂用于烯烃(例如丙烯或丁烯)的水合通常已经在文献(例如参见美国专利 No.4,579,984 和美国专利 No.2,477,380; 以及其中所引用的文献)中有记载。尽管这些阳离子交换树脂提供若干所需优点,例如易于分离以及提供非腐蚀性环境,但是相应的转化率低。使用固体催化剂(例如阳离子交换树脂)相应的烯烃转化率相当低,据报导通常单程转化少于10%的烯烃。因此,需要研发一种新的固体催化方法,所述方法能够克服上述的平衡限制并且提供显著提高的烯烃转化率。

发明内容

[0004] 本发明涉及将烯烃水合为醇。

[0005] 一方面,本发明提供了一种用于烯烃的催化水合的反应器。所述反应器包括由渗透膜分隔的催化反应区,所述膜将所述催化反应区分隔为所述反应区的渗透物(permeate)侧和渗余物(retentate)侧,其中所述渗余物侧包含烯烃水合催化剂。所述反应器包括有第一出口,其被构造用于从所述反应区的渗透物侧移除流体;以及第二出口,该第二出口被构造用于从所述反应区的渗余物侧移除流体。渗透膜可操作性地用于选择性移除至少一种烯烃水合产物。

[0006] 另一方面,本发明提供了将烯烃水合生成醇的方法。所述方法包括以下步骤:在足以生成醇产物的反应条件下,在反应区中使烯烃原料与水接触,其中所述反应区包含烯烃水合催化剂;以及使用渗透膜从所述反应区中选择性移除至少一部分醇产物,所述渗透膜对醇的通过具有选择性,其中所述移除一部分醇产物的步骤使反应平衡移动。

[0007] 附图简要说明

[0008] 图1是本发明一个实施方案的示意图。

[0009] 图2提供了根据本发明的一个实施方案的流程图。

[0010] 图3提供了反应器的一个实施方案的横截面图。

[0011] 图4提供了反应器的一个实施方案的横截面图。

具体实施方式

[0012] 尽管为说明目的,以下详细说明包括很多具体细节,但是应当理解为,本领域普通技术人员将了解许多例子、以下细节的变型和替换方式也在本发明的范围和精神之内。因此,本文所述的以及附图中提供的本发明示例性实施方案对所要求保护的本发明不丧失任何一般性并且也不构成限制。

[0013] 如本文所用,以下术语应具有以下含义。

[0014] 渗透汽化是指这样的液体分离膜工艺,其中液体混合物(原料流)与选择性渗透膜的一侧接触,并且渗透通过所述膜的组分(渗透物流)以蒸汽的形式从膜的相对侧移除。在渗透汽化工艺中,通常将含有至少两种组分的加热的液相混合物供给至膜,所述膜对原料混合物中的至少一种组分具有更高的渗透通量。这两种组分渗透的驱动力是所述膜的原料侧和渗透物侧间的分压差。因此,所述膜的渗透物侧保持在真空或是较低的压力下。大部分更高渗透性的组分以及少部分低渗透性组分以气相渗透(或渗透汽化)通过所述膜,导致原料混合物冷却。这至少部分是由于与渗透汽化穿过膜关联的相变所致。原料混合物通常再次加热以提高驱动力,然后将其导入下一个膜组件。

[0015] 蒸气渗透是指这样的工艺,其中将含有至少两种组分的加压加热的气相混合物供给至对原料混合物中至少一种组分具有较高渗透通量的膜。所述组分渗透的驱动力是所述膜的原料侧和渗透物侧间的分压差。因此,所述膜的渗透物侧保持在真空或是较低的压力下。大部分更高渗透性的组分以及少部分低渗透性组分以气相渗透所述膜。由于膜组件内部不存在相变并且操作压力通常较低,因此原料温度、渗余物温度和渗透物温度基本上相同。

[0016] 无机膜是指选择性允许一种或多种材料与液体或气体分离的装置。由于无机膜可以在高温下操作,因此无机膜是通用的,例如,在500°C-800°C的温度范围下稳定的金属膜、或是在超过1000°C的温度下稳定的陶瓷膜。无机膜同样能具有更高的耐化学侵蚀性,部分是由于许多种材料可以用于制造无机膜,从而即使在高温下也提供了对腐蚀性液体和气体的耐受性。

[0017] 聚合膜是指将物质输送通过材料本体的致密型膜。取决于其状态,聚合膜可细分为玻璃态聚合膜(在低于玻璃态转变温度下制备)以及橡胶态聚合膜(在高于玻璃态转变温度下制备)。玻璃态聚合膜具有相对较高的选择性和低通量,而橡胶态聚合膜具有高通量和相应较低的选择性。聚合膜可使用相反转法(phase inversion method)制备。通常的操作温度低于90°C-100°C。

[0018] 多级工艺是指烯烃转化单元还可以包括在第一反应区和第二反应区之间插入的一个或多个中间反应区。这些任选的中间反应区可以在有利于产生醇的方式下运行。

[0019] 当提到液体催化剂时,液体酸和固体酸是指水溶性酸,例如H₂SO₄、H₃PO₄以及其他杂多酸。固体催化剂是指水不溶性酸,例如离子交换树脂、酸性形式的沸石、以及负载在固体载体上的酸。

[0020] 在一个实施方案中,本发明涉及一种新的膜反应器,所述膜反应器提供了集成的烯烃水合工艺。更具体而言,本发明提供了这样的膜反应器,所述膜反应器用于在固体酸性

催化剂存在的情况下以集成方式将烯烃转化为醇,其中所述醇同时被醇选择性膜(alcohol selective membrane)从反应器中移去。

[0021] 本发明的一个实施方案在图1中示出。在图1中提供了具有有机选择性膜的反应器100。反应器100包括反应器外壳102、上端104、下端106、以及在反应器外壳内垂直安置的膜管108。烯烃原料(例如丁烯)通过烯烃供给管路110供给到催化剂床112。水通过水供给管路114供给到催化剂床,并且可被供应到任选的水喷头116。水喷头116有利于将水供应到催化剂床112上部,从而允许水在催化剂床中的均匀分布。

[0022] 烯烃原料可以为任意的低级烯烃原料(即具有6个或更少碳原子的烯烃原料流,优选具有3至5个碳原子的烯烃原料流)。在一些实施方案中可使用纯的原料。在可选的实施方案中,可以使用混合烯烃流(例如包含混合丁烯的流)。在一些其它的实施方案中,可以使用包含各种不同长度烯烃(例如丙烯和丁烯)的混合流。因此,在一些实施方案中,由可供选用的其它分离工艺获得的混合烯烃流可以直接供应至本发明的烯烃水合反应器,例如FCC(流体催化裂化)单元、增强的FCC单元或蒸汽裂化单元。

[0023] 反应温度可以在50℃和250℃之间。在一些实施方案中,温度在70℃和200℃之间。可选的是,温度在80℃和150℃之间。反应器压力可以在5巴和100巴之间,可选地在10巴和80巴之间,或是可选地在20巴和70巴之间。

[0024] 膜管108是醇选择性管,其可操作性地允许醇通过所述膜,同时防止催化剂、水和烯烃通过。虽然作为管的形式示出并描述,但是应当理解膜装置可以由除圆筒状之外的许多形状形成。箭头118表示醇流过膜管。通过管线120可以从催化剂床的上部收集包含烯烃、水和醇的有机相。优选地,所述有机相主要由烯烃构成,并且存在极少量的醇和水。类似地,通过管线122可以收集包含水、烯烃和醇的含水相(优选地主要为水)。

[0025] 产品流124由转化的醇和小部分的原料烯烃构成,并且由膜管108供给到分离器126,此处醇和烯烃分离。通过管线128从分离器126中移除醇,并且通过管线130移除烯烃,所述烯烃可再循环至反应器中,并与(例如)烯烃供给管路110中的烯烃原料合并。

[0026] 所述膜为允许特定有机化合物(例如醇)穿过其中的选择性膜。在一些优选的实施方案中,所述膜可选择性地通过某些醇,例如具有小于6个碳原子的醇。在一些实施方案中,所述膜优选地不允许非有机化合物(如水、或诸如氢气或氮气等特定气体)通过。在一些实施方案中,特定的非醇化合物(如芳香族化合物或烯烃)不容易渗透通过所述膜。在一些其它实施方案中,所述膜对有机物(同时包含醇以及烯烃)有选择性,并且防止水透过其中。示例性的膜包括基于沸石的无机膜(例如,Silicalite-1、Ge-ZSM-5、B-型、或ZSM-11)、或聚合物基膜(基于各种聚合物,例如聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚酯、PTMSP、PVDF、PDMS等)。

[0027] 从反应区移除醇使得反应平衡移动,从而提高了醇的产率。随着醇产物生成,从其中移除醇产物从而允许反应超过通常操作条件的典型平衡点继续进行。与在不含上述选择性膜的反应器中进行的类似反应相比,在该水合反应中产生的醇产物的总反应收率表现出了总收率的显著增加。

[0028] 现在参见图2,提供了集成烯烃水合方法的一个实施方案的工艺流程图。混合的烯烃原料流通过管线202供给到反应器208。通过管线204供给水,并且在水和混合烯烃原料管线202这两者作为单一流供给到水合反应器208之前,与混合烯烃原料管线202合并。在一些实施方案中,可利用混合装置提供水和混合烯烃原料流之间的充分混合。各种再循环流(如

下所述)也可与混合烯烃原料流合并。水合反应器208包括选择性膜210,其用于将反应器中生成的醇与混合烯烃原料分离,提供膜的渗透物侧214以及膜的渗余物侧212,所述渗透物侧包含通过所述膜的醇,所述渗余物侧包含不能通过所述膜的水和混合烯烃。水合反应器208内装填有固体催化剂,并且包含醇选择性膜210。渗余流通常包含水和未反应的混合烯烃,以及可能包含少量的醇,并且通过管线218从膜210的渗余物侧212移除。管线218可任选地供给到再循环管线220,并与混合烯烃原料流202合并。优选地,渗余流中含有非常低浓度的醇。至少一部分渗余流可通过管线218供给到分离器228,其产生混合烯烃再循环流,所述混合烯烃再循环流可通过管线232供给并与管线202中的混合烯烃原料流合并。可以通过管线230由分离器228供给含有水和醇的流体,从而进一步分离为醇流和水流。根据需要,水可再循环至反应器。渗透物流(可包含少量的未反应的混合烯烃)通过管线216从膜210的渗透物侧214移除,并且供给到产物分离器222。产物分离器222生成富含醇的产物流(通过管线226移除)以及混合烯烃流(通过管线224移除)。根据需要,可供给从产物分离器222中通过管线226移除的富含醇的流体用于进一步分离工艺。根据需要,混合烯烃流224可再循环至反应器。

[0029] 图3示出反应器的实施方案。如图所示,反应器300可以是在一端具有入口部、在另一端具有出口部的圆筒状管,并且反应区位于所述反应器的入口部和出口部之间。吹扫气体(如氮气、氩气、氦气、或其他惰性气体)可以供给到反应器入口302,其中气体与含有水和烯烃的原料流接触,所述原料流通过入口304供给到反应器。任选的混合装置可用于混合两种组分。反应器300包括反应区306和膜,所述反应区306位于反应器的入口端和出口端之间,其包含有利于反应的催化剂,所述膜选择性地从催化剂移除醇。如上所述,渗透物(包含大部分的醇和少量的水和/或未反应的混合烯烃原料)可通过渗透物出口308移除,并且渗余物流(包含水和/或未反应的混合烯烃原料、以及少量的醇)可通过渗余物出口310从反应器300中移除。在一些实施方案中,可使用真空泵以保持膜反应器的渗透物侧的低压。

[0030] 现在参照图4,在一些实施方案中,反应器400具有类似于图3中提供的反应器的结构,反应器400可包括还包含选择渗透膜的多管填充床反应器。反应器的反应腔可包括第一催化剂床402以及第二催化剂床404,所述第一催化剂床402包含填充的催化剂并且不包含任何膜,所述第二催化剂床404包含一根或多根膜管,其中所述管包含选择性膜。在一些实施方案中,所述选择性膜有利于特定有机化合物(例如醇)的通过,而不允许其他化合物(如水或烯烃)通过其中。渗透物(包含已经通过选择性膜的醇)可通过渗透物出口308收集,并且渗余物(其包含水和其他不易通过所述膜的化合物)可由渗余物出口310收集。

[0031] 选择用于本文所述的反应器的催化剂可为任何市售可得的水合催化剂。示例性催化剂可包括水溶性催化剂,如 H_2SO_4 或 H_3PO_4 、或杂多酸;或者在一些实施方案中可以为水不溶性催化剂,例如酸性沸石、 MoO_3/WO_3 、离子交换树脂、或负载于载体(如二氧化硅、金属氧化物、粘土、沸石、碳黑等)上的酸。废催化剂可以再生或从反应器中移除并置换。

[0032] 如图1所示,图1表示烯烃和水逆向流动进入反应器,这可提供改善的反应物混合,但是应当理解在本发明的范围内包括反应物的同向流动。例如,图3和图4表示水和烯烃反应物的同向流动。

[0033] 实施例

[0034] 使用膜测试装置测试各种液体的膜分离。所述装置由两个并联测试单元构成,例

如各自的有效膜面积为 3.7cm^3 。原料可通过泵循环,例如离心泵。使用具有微处理器控制和不锈钢浴(例如内部容积6L)的浸没式循环加热器将原料保持在期望的温度下。加热元件可置于渗透物容器顶部以防止管道冻结。在所述装置的渗透物测可用旋转泵维持中度真空,其可用热真空系统监测。所述膜可置于测试单元中,膜的示例性直径为25mm,并用O型圈密封。

[0035] 实施例1

[0036] 将用于鉴定丁醇分离的原料(包含正庚烷、仲丁醇、叔丁醇和水,具有由下表1提供的大致组成)供给到如上所述的反应器中。

[0037] 表1.

组分	组成		
	重量%	体积%	摩尔%
正庚烷	16.96	21.08	5.28
仲丁醇	18.75	19.78	7.89
叔丁醇	18.75	20.42	7.89
水	45.54	38.72	78.93

[0040] 在2.8巴的压力和 70°C 或 90°C 的温度下,使所述组物流向膜测试装置。对四种不同的半渗透膜进行测试,包括醇选择性POL-AL_M1(Poly-an,德国)、疏水性PERVAP4060(Sulzer Chemtech公司)、WTA303和5I-15130(VITO研究所,比利时),所述膜由多孔载体上的薄聚(1-三甲基甲硅烷基-1-丙炔)(PTMSP)分离层构成。在表2中提供各个不同的半渗透膜的实验膜通量数据。

[0041] 表2中提供将表1中提供的原料供给到上述示例性装置中得到的膜通量数据。从表2中可以看出,原料的流动基于所选择的膜和温度而不同。

[0042] 表2.

膜	T ($^\circ\text{C}$)	通量($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)		
		左	右	平均
POL_AL_M1	70	8.57	7.9	8.24
POL_AL_M1	90	14.95	14.55	14.75
Pervap 4060	70	46.54	49.71	48.13
Pervap 4060	90	67.43	64.89	66.16
5I 15130	70	70.66	76.05	73.36
5I 15130	90	101.36	99.62	100.34
WTA 303	70	32.43	32.33	32.38
WTA 303	90	46.65	48.12	47.39

[0044] 四种不同的膜在 70°C 和 90°C 的温度下测得的膜表征数据提供在下表3中。

[0045] 渗透物通量 J ($\text{kg} \cdot \text{m}^2\text{h}$)是根据下式确定的:其中 m 、 A 和 t 分别表示收集到的渗透物的质量、活性膜表面积和渗透物收集时间。

$$[0046] \quad J = \frac{m}{A \cdot t}$$

[0047] 提供不同样品的组成用于计算测试膜各自的选择性,可以用如下所述的分离系数 $\alpha_{a/b}$ 或由富集系数 β_a 表示:其中 Y 表示渗透物中组分 a 和 b (例如叔丁醇和水)的浓度(重量%),并且 X 表示原料混合物中的相同浓度。

$$[0048] \quad \text{分离系数: } \alpha_{\frac{a}{b}} = \frac{Y_a}{Y_b} \cdot \frac{X_b}{X_a}$$

$$[0049] \quad \text{富集系数: } \beta_a = \frac{Y_a}{X_a}$$

[0050] 理想的膜将具有对醇高的分离系数和高的富集系数。在所测试的四种膜中,基于PTMSP的5I-15130具有对丁醇的最高分离系数和富集系数。5I-15130的分离系数和富集系数随温度升高。

[0051] 表3.

[0052]

膜	T (°C)	分离系数				富集系数			
		$\alpha_{\text{庚烷/水}}$	$\alpha_{\text{叔丁醇/水}}$	$\alpha_{\text{仲丁醇/水}}$	$\alpha_{\text{醇/水}}$	$\beta_{\text{庚烷/水}}$	$\beta_{\text{叔丁醇/水}}$	$\beta_{\text{仲丁醇/水}}$	$\beta_{\text{醇/水}}$
POL_AL_M1	70	0.3	2.83	3.5	2.82	0.23	2.12	2.62	2.12
POL_AL_M1	90	1.51	2.62	3.15	2.73	1.16	2.02	2.43	2.1
Pervap 4060	70	1.5	1.82	1.51	1.6	1.07	1.3	1.08	1.15
Pervap 4060	90	4.07	2.85	2.56	3.1	1.67	1.19	1.06	1.28
5I 15130	70	3.14	7.4	9.88	7.84	1.53	3.61	4.82	3.82
5I 15130	90	27.46	10.12	15.3	14.45	9.03	3.27	4.95	4.7
WTA 303	70	0.33	4.0	4.44	3.02	0.15	1.79	1.99	1.36
WTA 303	90	2.71	3.17	3.83	3.27	1.16	1.32	1.6	1.38

[0053] 实施例2.

[0054] 表4中表示含有仲丁醇、叔丁醇和水的3种示例性原料流的组成数据,各自具有增加的水浓度。

[0055] 表4.

[0056]

组分	流体 I			流体 II			流体 III		
	重量 %	体积 %	摩尔 %	重量 %	体积 %	摩尔 %	重量 %	体积 %	摩尔 %
仲丁醇	44.6	44.9	33.3	22.6	25.1	8.3	7.1	8.5	1.9
叔丁醇	44.6	46.3	33.3	22.6	25.9	8.3	7.1	8.7	1.9
水	10.8	8.8	33.3	54.6	49.0	83.4	85.8	82.8	96.2

[0057] 如上所述,在70℃和90℃的温度下,将表4中提供的原料供给到膜测试装置中。3种示例性流体的通量数据在下面示出。表5中表示使用WTA303膜对各种组合物进行分离的测试数据。

[0058] 表5.

[0059]

流体	T (°C)	通量(kg/m ² h)		
		左	右	平均
流体 I	70	43.27	38.63	36.45
	90	48.21	50.13	49.17
流体 II	70	25.45	25.15	24.3
	90	38.21	38.86	38.54
流体 III	70	22.34	16.9	19.62
	90	28.98	22.97	27.48

[0060] 4种示例性膜各自的分离数据在下表6中示出,表明4种膜的平均分离系数和富集系数(基于两次平行测量)。PTMSP膜对这种特定叔丁醇/仲丁醇/水的原料混合物(流体II)具有最高的醇选择性。5I_15130膜对仲丁醇和叔丁醇表现出类似的选择性。

[0061] 表6.

[0062]

膜	T (°C)	分离系数			富集系数		
		$\alpha_{叔丁醇/水}$	$\alpha_{仲丁醇/水}$	$\alpha_{醇/水}$	$\alpha_{叔丁醇/水}$	$\alpha_{仲丁醇/水}$	$\alpha_{醇/水}$
POL_AL_M1	70	0.35	0.47	0.41	0.47	0.65	0.57
POL_AL_M1	90	0.65	0.78	0.72	0.74	0.89	0.82
Pervap 4060	70	0.96	1.05	1.01	0.96	1.04	1.00
Pervap 4060	90	1.45	0.26	0.83	1.57	0.28	0.89
5I 15130	70	3.81	3.86	3.84	1.73	1.72	1.73
5I 15130	90	2.3	2.94	2.64	1.35	1.72	1.55
WTA 303	70	1.37	0.25	0.79	1.49	0.27	0.86
WTA 303	90	2.5	3.6	3.08	1.39	2.0	1.71

[0063] 虽然已经对本发明进行了详细地描述,但是,应当理解的是,在不脱离本发明的主旨和范围的情况下,可以本发明做出各种改变、替换、以及变动。因此,本发明的范围应当由以下所附的权利要求书及其适当的法律等同形式来限定。

[0064] 除本文另外清楚指明外,否则单数形式的“一个”、“一种”和“所述”包括复数形式的所指对象。

[0065] “任选”或“可选”是指其后描述的事件或情况可以发生或可以不发生。说明书包括所述事件或情况发生的情形以及所述事件或情况不发生的情形。

[0066] 本文中的范围可被表述为从大约一个特定的值和/或至大约另一个特定的值。当表述这样一个范围时,应当理解的是,另一个实施方案是从所述一个特定的值和/或至所述另一个特定的值,以及在所述范围内的所有组合。

[0067] 在本申请的上下文中,当引用专利或出版物时,除这些文献与本文的陈述相矛盾的情况外,否则这些文献的全部公开内容旨在通过引用的方式并入本申请中,以更全面地描述本发明所属领域的状态。

[0068] 如本文以及随附的权利要求所述,“包含”、“具有”和“包括”及其所有语法变体都旨在具有开放的、不受限制的含义,其不排除附加的元素或步骤。

[0069] 如本文所用,诸如“第一”和“第二”之类的术语是任意分配的,并且仅是用于区别两个或更多个反应物。应当理解,表述“第一”和“第二”没有其他目的,并且不为反应物的名称和描述的一部分。此外,应当理解,仅使用术语“第一”和“第二”不要求存在任何“第三”或额外的反应物,但是这种可能性涵盖在本发明的范围内。

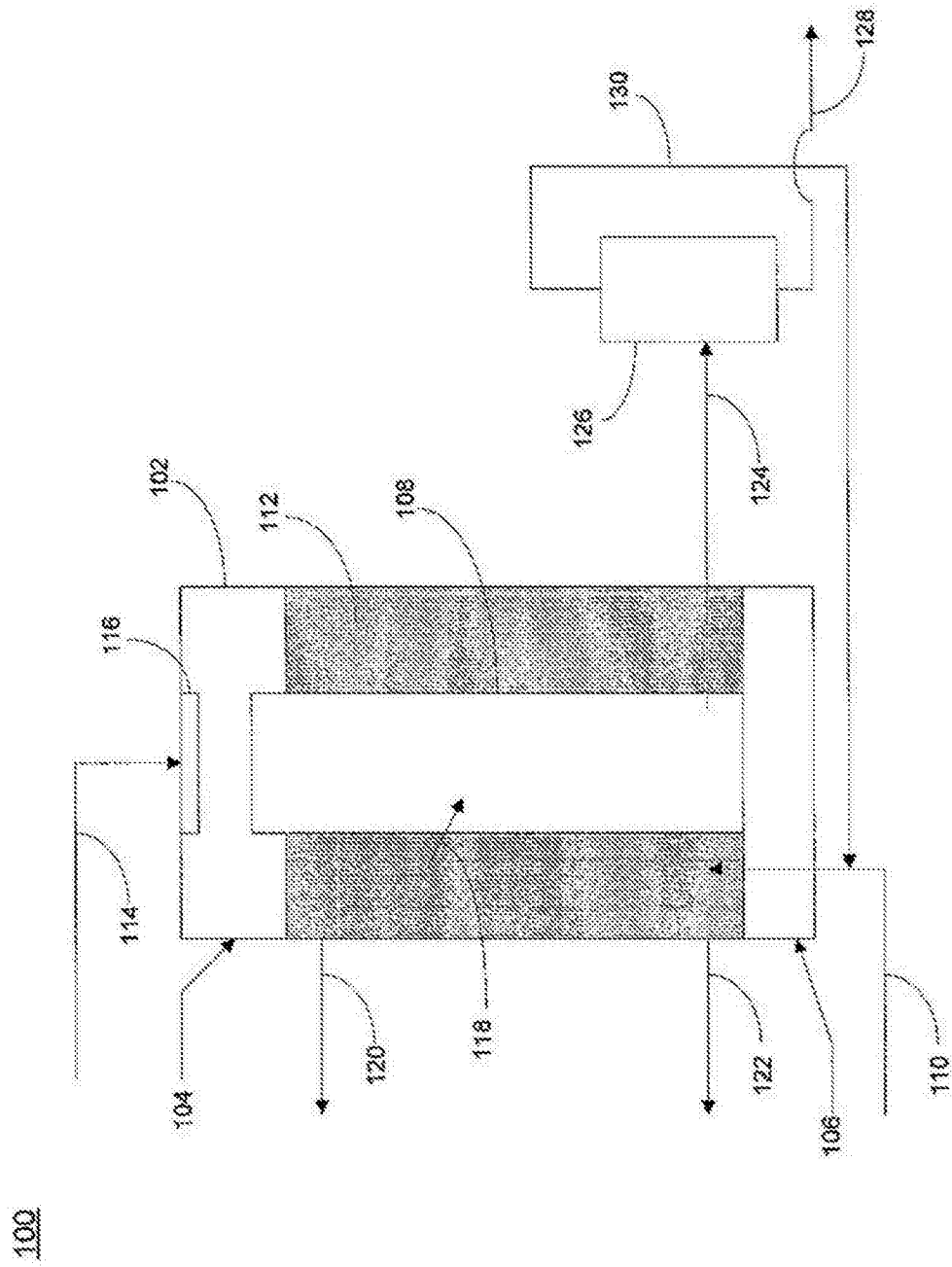


图1

200

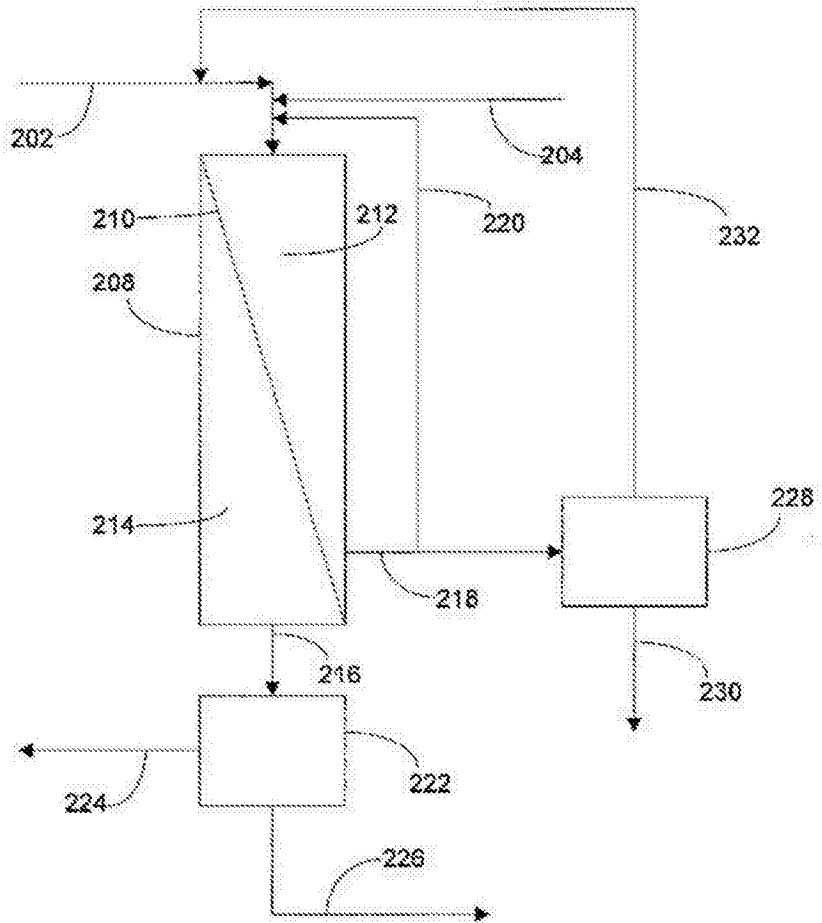


图2

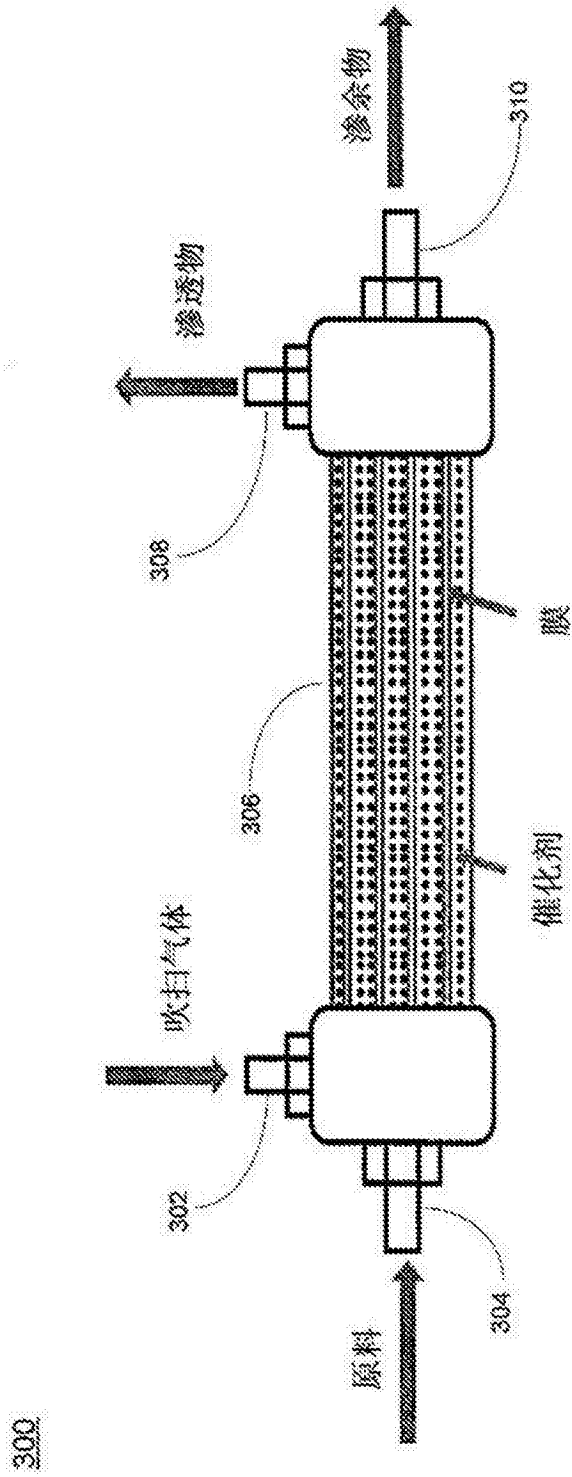


图3

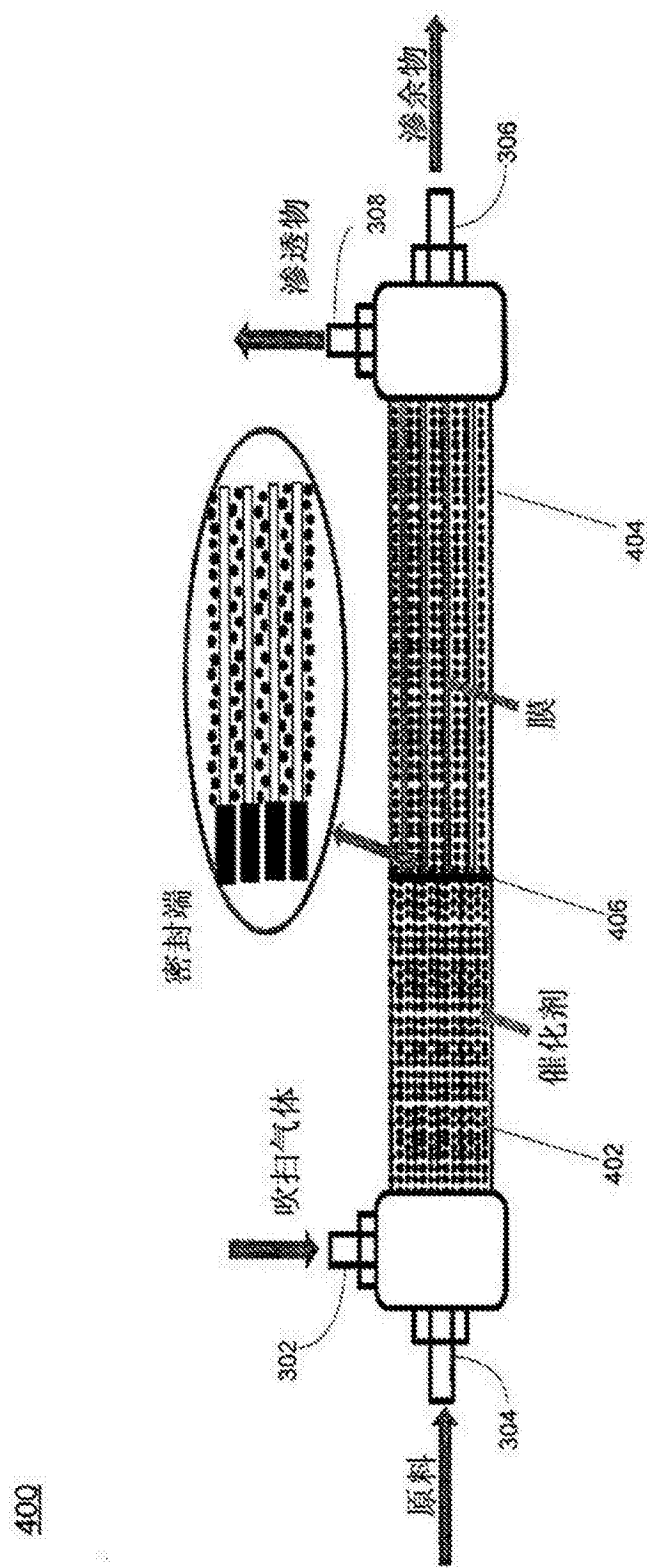


图4