

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 7/144 (2006.01)

C10G 31/11 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01805217.7

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1235844C

[22] 申请日 2001.2.16 [21] 申请号 01805217.7

[30] 优先权

[32] 2000.2.17 [33] EP [31] 00200548.6

[86] 国际申请 PCT/EP2001/001808 2001.2.16

[87] 国际公布 WO2001/060771 英 2001.8.23

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.16

[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 R·P·H·考希 E·R·古斯

E·J·范丹休维尔

A·A·M·卢弗斯 C·E·韦伯

审查员 王 宏

[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 孙 爱

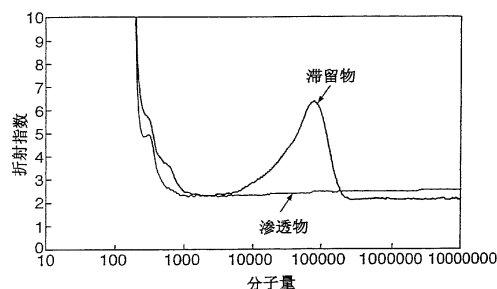
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

纯化烃类液体产品的方法

[57] 摘要

纯化含有 5% (重量) 或更少分子量至少为 1000 的高分子量杂质的烃类液体产品的方法, 其中产品物流与憎水的无孔膜或纳米过滤膜接触, 而纯化的产品物流作为渗透物被回收。可处理包括含有苯乙烯、异戊二烯、丁二烯、戊二烯、二环戊二烯、1, 3 - 戊二烯、C₂ - C₅ 单烯烃或丙烯酸酯作为主要产品的工艺物流在内的各种烃类液体产品。



1. 一种纯化含有 5 重量%或更少分子量至少为 1000 的高分子量杂质的烃类液体产品的方法, 其中产品物流与憎水的无孔膜或纳米过滤膜接触, 然后纯化的产品物流作为渗透物被回收。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中高分子量杂质的分子量为至少 5000。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中烃类液体产品为一种工业生成的含有烃类作为所希望的化学产品的化学产品流, 任选含有一个或多个杂原子, 其分子量小于 250。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其中烃类分子含有至少一个烯属键。

5. 根据权利要求 3 的方法, 其中所希望的化学产品选自苯乙烯、异戊二烯、丁二烯、戊二烯、二环戊二烯、1,3-戊二烯、 C_2-C_5 单烯烃和丙烯酸酯类。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中所希望的化学产品为二环戊二烯。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中膜为憎水的无孔交联聚硅氧烷膜。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中烃类液体产品在跨膜压 2—80 巴、流通量 200—5000 公斤/米²膜·天和温度 10—80℃下与膜接触。

9. 根据权利要求 6 的方法, 其中纯化后的二环戊二烯产品用于制备不饱和聚酯树脂。

纯化烃类液体产品的方法

本发明涉及一种通过除去高分子量杂质来纯化烃类液体产品的方法。

可得到许多种含有高分子量杂质的烃类液体产品。污染通常来源于生产这些产品的方法以及原本存在于这一方法中的物质的不希望有的聚合。这样的可聚物质可为烃类液体产品本身(例如苯乙烯、丁二烯、异戊二烯),但也可为生产烃类产品的方法固有的一种或多种其他单体。这样的其他单体本身可能是该方法的单独产品。这些可聚物质的共同点是,它们在各种工艺条件下易于聚合。例如,二环戊二烯和顺-1,3-戊二烯和反-1,3-戊二烯可能含有少量聚异戊二烯,因为通常由裂解流出物流的C₅馏分生产二环戊二烯和1,3-戊二烯时也由它生成异戊二烯。因此,异戊二烯固有存在于生产1,3-戊二烯或二环戊二烯的方法中,并且可能生成聚异戊二烯。

此外,如果可聚合的烃类产品(例如苯乙烯)用作生产均聚物、共聚物或嵌段共聚物(例如间同立构聚苯乙烯、无规苯乙烯-丁二烯共聚物或苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物)的原料,那么产品本身可能在正常条件下形成不受控制的聚合物杂质。除了这样的聚合物杂质可能以不希望的方式干扰预想的聚合物的生成外,它们通常还有不同于预想聚合物的反应性。当预想的聚合物加工成目的产品时,这后一方面可造成严重的损害。

由于难以除去或避免的生成聚合物引发剂的微量物质的存在所引起的反应,不希望的聚合可能产生。这样的引发剂可为由过氧化物生成的自由基,所述的过氧化物反过来可在烯烃或其他有不饱和双键(C=C)的化合物存在下由氧气进入生成。由于作为聚合反应催化剂的物质的存在,特别是在这种催化剂是本方法固有的物质情况下,也可使聚合出现。

高分子量杂质通常以相对少量存在,按液体产品的总重计至多5%(重量)。但是,常常低至3%(重量)或更低,甚至1%(重量)或更低的

数量已经使产品不太适合或者甚至完全不适合随后的加工或直接最终使用。

为了得到本发明方法的好处,要进行本发明方法的烃类液体产品通常必需含有至少 0.00001%(重量)高分子量杂质,更具体地说至少 0.001%(重量)。但是,在某些情况下,甚至更少的数量可使本发明方法的应用更有吸引力。

通常,基于分子量差别从实际的产品中分离杂质的技术中已知几种分离技术。一种已知的和采用的技术是蒸馏,其中分离在不同组分之间的沸点差基础上发生,沸点差与各组分之间的挥发性差别有关。但是,高分子量杂质以这样少的数量存在使得蒸馏处理是一种相对昂贵的纯化产品的方法。也就是说,在这样的蒸馏处理中,大部分要处理的物流形成的实际产品必需汽化,作为气态塔顶馏分回收,随后冷凝以便进一步使用,而高分子量杂质必需作为液体塔底馏分回收。除了这一处理的高能耗性质外,为了进行蒸馏处理还需要许多设备。而且,通常在蒸馏中使用的高温使烃类产品(热)分解的危险增加。这可造成产品损失和设备结垢。可通过在低压下进行蒸馏来避免使用高温,但这又使氧气进入的危险增加,它反过来可导致过氧化物生成。如上所述,这些过氧化物会引发聚合反应。此外,低压蒸馏需要使用更昂贵的设备。应当认识到,从经济的观点看,这些因素使蒸馏处理没有吸引力。

本发明旨在提供一种有效地和费用低地除去高分子量杂质的方法。

这些目的和其他一些目的通过使用膜分离处理从烃类液体产品中除去高分子量杂质来实现。

因此,本发明涉及一种纯化含有 5%(重量)或更少的分子量为至少 1000 的高分子量杂质的烃类液体产品的方法,其中产品流与憎水的无孔膜或纳米过滤膜接触,以及纯化的产品流作为渗透物被回收。

整个说明书使用的分子量以道尔顿表示,基于凝胶渗透色谱(GPC)测定,使用聚苯乙烯校正标准样。

使用膜分离的优点在于,与蒸馏相比,不需要改变要处理的烃类的相。这样节省了能源和消耗较少的金属构件。与吸附相比,膜分离不需

要脱附步骤或者不会得到大量由已吸附的吸附剂构成的废料，它也是吸附的一种可能结果。与在多孔膜上的膜分离相比，现在提出的膜分离具有这样的优点：不出现膜孔的堵塞，因为渗透物的传送通过溶解-扩散机理进行(见下文)。

本发明方法的分离旨在将产品分成两个馏分：渗透物和滞留物。就其污染水平已下降来说，渗透物已得到改质。因此，与原来的产品相比，得到有更高价值的渗透物。与原来的产品相比，含有更高比例杂质的滞留物的价值视杂质的浓度(分离的生成物)和最终的应用而定。滞留物的价值可能比原来进料的价值低或者类似。分段馏分(定义为通过膜的原产品流的重量百分数并作为渗透物回收)可在宽的范围内变化：10—99%(重量)、优选 30—95%(重量)。在滞留物的价值仍接近原来产品价值的情况下，分段馏分相对较少；而如果滞留物的价值可大大低于原来产品的价值，那么目的是尽可能多地回收渗透物。因此，本发明的另一优点是，除了比原来的产品已有更高价值的渗透物外，通过适当控制分段馏分也可使滞留物有相对高的价值。

按液体产品的总重计，要处理的烃类液体产品含有 5%(重量)或更少的高分子量杂质。但是，当要处理的烃类液体产品含有 3%(重量)或更少、更宜 1%(重量)或更少的高分子量杂质时，本方法是特别适合的。甚至在高分子量杂质的含量为 0.1%(重量)或更少时，本发明的方法是高效的。

要处理的烃类液体产品可为一种含有所希望的化学产品和 5%(重量)或更少高分子量杂质的工业生产的化学产品流，其中所希望的化学产品为任选含有一个或多个杂原子的烃类，适宜的分子量小于 250、更适宜小于 200、甚至更适宜小于 150。所希望的化学产品的分子宜含有至少一个通过它可出现聚合(包括共聚)的分子部分，所述的分子部分优选为可聚合的烯属键。

因此，可用本发明方法纯化的一类适合的化学产品是通式(I)的单烯烃



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可为相同的或不同的各自表示氢、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 链烯基、芳基(优选苯基)、CN、Cl 或基团 $C(O)OR_5$, R_5 表示 C_1-C_4 烷基。优选 R_1 表示上述的基团, 而 R_2 、 R_3 和 R_4 表示氢。

另一类适合的烯属不饱和化合物为共轭的二烯, 它们可用通式(II)表征



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 有式(I)中相同的含义, 而 R_6 和 R_7 可为相同的或不同的各自表示氢或 C_1-C_4 烷基, 优选甲基或乙基。

另一类适合的化学产品为在环状结构中含有一个或多个烯属键的化合物。这类有用的化合物为脂环族的单烯烃和二烯烃, 例如环戊二烯、二环戊二烯、1,3-环己二烯和环己烯。

优选的化学产品含有至多 15 个碳原子、更宜 4—10 个碳原子, 其例子包括苯乙烯、异戊二烯、丁二烯、顺-1,3-戊二烯、反-1,3-戊二烯、苯、甲苯、二甲苯、 C_2-C_5 单烯烃(宜为乙烯和丙烯)和丙烯酸酯, 如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯。

对于本发明来说, 在提到的所有产品中, 二环戊二烯和苯乙烯是特别优选的。

高分子量杂质的分子量为至少 1000。在本发明的方法中, 至少除去 80%(重量)分子量为至少 1000 的所有杂质、宜至少 90%(重量)、更宜至少 95%(重量)被除去。最适宜的是, 这些杂质中 99%(重量)或更多被除去。分子量为至少 2500 的杂质被有效地除去是优选的, 而分子量为至少 5000 的杂质甚至更优选被有效地除去, 以确保最佳的最终产品质量。就这一点来说, 有效的除去意味着至少 95%(重量)、更宜至少 99%(重量)的所述杂质被除去。杂质分子量的上限并不重要, 可能高达 500000。聚合物杂质的典型分子量范围为 1000—300000、更典型 5000—200000。

使用的膜为憎水的, 可为无孔膜, 也可为纳米过滤膜。膜应为憎水的, 因此要处理的物流为烃类物流, 它应该能通过所述的膜。膜的厚度宜为 0.5—10 微米、更宜 1—5 微米。通常将膜支承在至少一基材层上, 以便得到必要的机械强度。这样的膜常常称为复合膜或薄膜复合材料。

通常,复合膜可由支承在微滤膜或超滤膜或其他多孔材料上的无孔膜或纳米过滤膜组成。这一基材反过来可支承在另一多孔支承物上,以便得到所需的机械强度。无孔膜或纳米过滤膜也可在没有基材的情况下使用,但应当认识到,在这样的情况下,膜的厚度应足以经受住施加的压力。因此可能需要大于10微米的厚度。从方法经济学观点出发,这不是优选的,因为这样厚的膜明显限制了膜的生产能力,从而降低了单位时间和单位膜面积可回收的纯化产品的数量。

憎水的纳米过滤膜在本专业中是已知的,所描述的(可能)应用例如是废物流处理、从有机溶剂中分离溶解的润滑油、从有机溶剂中分离有机催化剂络合物或分离油漆废料中溶于有机溶剂中的低分子量低聚物。

一般来说,适用于本发明的纳米孔过滤膜应有400—5000道尔顿分子量的切断值。适合的憎水纳米孔过滤复合膜及其制备方法例如在U.S.-A-5 205 934和US-A-5 265 734中公开。这些复合膜包含下面的多孔基材膜,例如微滤膜或超滤膜,所述的基材在用随后交联的硅酮层涂覆以前可用孔保护剂处理。适合基材的例子是聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚醚酰亚胺和聚酰胺酰亚胺。孔保护剂可为羟基端接的聚硅氧烷。最后的硅酮涂层和孔保护硅酮层的厚度通常为50—500纳米。适合的憎水纳米过滤复合膜的另一例子在US-A-5 151 182中公开,含有厚度小于1微米的交联层,所述的层包括支承在溶剂稳定的多孔膜基材上的聚砜型聚合物和/或聚环氧乙烷型聚合物以及至少一种氯甲基化的或溴甲基化的聚苯醚型聚合物。通过胺用作交联剂进行交联。基材宜为不增溶的聚丙烯腈。

经涂覆的基材膜可支承在多孔支承物上,以便提高机械强度。适合的支承材料的例子包括聚乙烯、聚丙烯、尼龙、氯乙烯聚合物、芳族聚醚酰亚胺、聚苯乙烯、聚砜、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、玻璃纤维和基于氧化铝和/或氧化硅的无机支承物。复合膜可为任何所希望的形状,例如圆筒形或平板形。

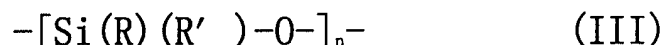
在使用无孔膜的情况下,渗透物的传送通过溶解-扩散机理发生:要渗透的烃类溶于膜基质中,并通过选择性膜薄层扩散,此后它们在渗

透物侧解吸。渗透的主要推动力是静压。

与使用纳米过滤膜相比,使用憎水的无孔膜的优点在于没有堵塞作用,也就是没有堵塞在孔中的较大的分子使膜堵塞的可能性。这种现象可在多孔膜中发生,因此更难以恢复流通量。所以,对于本发明来说,使用无孔膜是优选的。但是,应当强调,纳米过滤膜也可用于本发明的方法。

在本专业中,无孔膜本身也是已知的,原则上任何一种能保留80%(重量)或更多分子量至少为1000的化合物以及如上所述通过它的烃类产品可通过溶解-扩散机理传送的憎水无孔膜都可使用。通常,这样的膜经交联,以便为避免所述的膜一旦与烃类液体产品接触而溶解所必要的网络结构。在本专业中,经交联的无孔膜是大家熟悉的。通常,可用几种方法进行交联,例如与交联剂反应,并可任选用照射使交联增强。

目前可得到的适合的交联无孔膜的一个例子为含交联硅橡胶的膜,其中聚硅氧烷膜是特别适用的一类膜。通常,聚硅氧烷含有重复单元-Si-O-,其中硅原子连接氢或烃基。优选的是,重复单元为式(III)



在上述分子式中,R和R'可为相同的或不同的表示氢或选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基和烷芳基的烃基。优选的是,R和R'中至少一个为烷基,最优选R和R'为甲基。对于本发明来说,十分适合的聚硅氧烷为-OH或-NH₂封端的聚二甲基硅氧烷。然后通过聚硅氧烷的反应性端基-OH或-NH₂进行交联。优选的聚硅氧烷膜为交联的弹性体聚硅氧烷膜。其他橡胶状无孔膜也可使用。通常,橡胶状膜可规定为有一种聚合物或聚合物组合物无孔顶层的膜,其中至少一种聚合物的玻璃化转变温度大大低于操作温度,也就是进行实际分离的温度。另一组潜在适合的无孔膜为所谓的超玻璃状聚合物。这样材料的例子为聚三甲基甲硅烷基丙炔。

适合的交联弹性体聚硅氧烷膜的一个例子是在US-A-5 102 551中广泛公开的。例如,适合的膜由上述的分子量为550—150000、优选550

—4200(在交联以前)的聚硅氧烷聚合物组成,它作为交联剂与(i)多异氰酸酯或(ii)聚碳酸酯或(iii) $R_{4-a}Si(A)_a$ 交联,式中A为-OH、-NH₂、-OR或-OCOOR, a为2、3或4,而R为氢、烷基、芳基、环烷基、烷芳基或芳烷基。有关适合的聚硅氧烷膜的其他详细内容可在US-A-5 102 551中找到。

对于本发明来说,优选的无孔膜为交联的聚二甲基硅氧烷膜。

正如前面所述,无孔膜可按原样使用,但也可支承在另一材料的基材层上。这样的基材层可为如上所述的与纳米过滤膜有关的微孔基材,也就是它例如可为聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚醚酰亚胺或聚酰胺酰亚胺制成的基材。

无孔膜优选应保留至少80%(重量)但最优选至少99%(重量)分子量为1000或更高的所有化合物。被膜保留的分子量为250—1000的化合物的分数取决于膜的交联程度、分段馏分、温度和要分离的流体和膜之间的相互作用。一般来说,交联程度越高以及分段馏分越低,通过膜并留在渗透物中的分子量为250—1000的化合物分数就越低。而交联程度越低和分段馏分越高,留在渗透物中的分子量为250—1000的化合物分数就越高。在较高的温度下,较高分子量组分的保留会变差。此外,因为无孔膜没有明显的切断数值,所以较低分子量的化合物比较高分子量的化合物更容易通过无孔膜。

烃类液体产品与憎水的无孔膜或纳米孔过滤膜在跨膜压2—80巴、更优选10—50巴,流通量200—5000公斤/米²膜·天、更优选250—2500公斤/米²膜·天和温度10—80℃、更优选10—40℃下接触是优选的。

如上所述,本发明方法的一个优点是,所有的高分子量杂质都被有效地除去。这一点对于纯化的烃类产品的随后加工或直接最终应用是有好处的。

已发现,在一特定的情况下,纯化的烃类产品当它用作反应物时可使随后得到的产品的性质明显改进。也就是说,当按本发明纯化的二环戊二烯用于制备不饱和聚酯树脂时,已观测到聚酯树脂的产品性质明显

改进。因此，在另一方面，本发明涉及这样一种方法，其中制得的纯化二环戊二烯产品用于制备不饱和聚酯树脂。

在本专业中，大家都知道不饱和聚酯树脂可通过不饱和二元羧酸或其酸酐与多元醇和二环戊二烯反应来制备。然后回收如此生成的树脂，并与可与不饱和聚酯聚合物共聚的烯属不饱和单体共混形成共混物。适合的烯属不饱和单体是大家熟悉的，包括苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲基、二乙烯基苯等。适合的不饱和二元羧酸或其酸酐的例子包括象马来酸、马来酸酐、富马酸那样的不饱和酸/酸酐，它们可与芳族二元羧酸和脂族二元羧酸组合使用。作为多元醇二元醇，例如可使用乙二醇、二乙二醇、丙二醇等。醇、二元羧酸和二环戊二烯之间的反应通常在 100—220℃ 下进行。

用以下实施例进一步说明本发明，本发明的范围不限于这些具体的实施方案。

实施例 1

使用支承在超滤聚醚酰亚胺 (PEI) 膜上的厚度为 2 微米的无孔的交联聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 层组成的憎水膜来进行实验。将所述的膜安装在有进料入口、渗透物出口和滞留物出口的流动室中。有效的膜面积为 100 厘米²。

用进料泵将进料从贮罐送入流动室中，并以 414 升/小时的流速在膜上循环。渗透物作为产品被回收，而将滞留物循环到贮罐。

进料为含有 85%(重量) 二环戊二烯的二环戊二烯 (DCPD) 物流，其余为 15%(重量) 由 C₅ 二烯烃衍生物生成的二聚物、三聚物、四聚物以及其他聚物质。

在 30 巴和 29℃ 下，在平均流通量为 399 公斤/米²·天下所述的进料通过膜得到大约 2 公斤渗透物。分段馏分为 50%。为了避免在与空气接触时氧化，渗透物在氮气氛下收集。

使用气相色谱 (GC) 和 GPC 与折射指数鉴定器一起来分析渗透物和滞留物。为了比较在渗透物和滞留物中低分子量 (< 250) 组分的含量，进行了 GC 分析。用 GC 分析不能检测出聚物质；对于这些物质，进行

GPC 分析。GPC 分析结果示于图 1。

GC 数据表明，分子量低于 250 的所有化合物不能被膜保留。GPC 结构表明，滞留物中的聚合物杂质的分子量为 5000—200000，重均分子量为 62000。已发现聚合物杂质为聚异戊二烯，在滞留物中的浓度为 1560 毫克/升。正如图 1 中清楚表明的，渗透物中完全没有聚合物杂质。

图 1

