

Р. Р. Хакимуллин, А. А. Назаров, С. А. Вилохин

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРЕНА ПУТЕМ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА И ИЗОАМИЛЕНА

Ключевые слова: изопрен, дегидрирование, изопентан, изоамилен, метод Гудри.

С химической точки зрения дегидрирование изопентана является наиболее естественным путем получения изопрена, поскольку исходный углерод в довольно больших количествах содержится в «легких» продуктах нефтепереработки, обладает готовым углеродным скелетом целевого мономера. Однако на практике отщепление от изопентана четырех атомов водорода оказалось отнюдь не простым делом. Одним из решающих факторов при определении перспективности того или иного метода синтеза изопрена является наличие ресурсов и стоимость используемого сырья. Метод двухстадийного дегидрирования изопента, несмотря на простоту основания химических превращений, требует создания весьма сложной и энергоемкой технологии. Это побудило многих исследователей к поиску условий реакции дегидрирования изопентана, при которых выход изопрена был бы максимальным. Процесс вакуумного дегидрирования изопентана разработан в США фирмой Гудри.

Keywords: isoprene, dehydrogenation, isopentane, isoamylene, Goodrich method.

From the point of view chemical dehydrogenation of isopentane is the most natural way of isoprene, as the carbon source in relatively high amounts in the "light" oil products, has prepared the carbon skeleton of the target monomer. However, in practice, the splitting off of isopentane four hydrogen atoms was not easy. One of the decisive factors in determining the prospects of a method for the synthesis of isoprene is the availability of resources and the cost of raw materials used. Two-step method of dehydrogenation isopentane, despite the simplicity of the base chemical reactions, requires a very complex and energy-intensive technologies. This has prompted many researchers to search for the dehydrogenation of isopentane conditions at which the yield of isoprene would be maximized. The process of vacuum dehydrogenation of isopentane developed in the USA by Goodrich corporation.

Введение

Изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен

$$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$$

один из важнейших мономеров промышленности СК, используется для получения стереорегулярных изопреновых каучуков и термоэластопластов.

Изопрен является гомологом 1,3-бутадиена, у которого водород при втором углеродном атоме замещен метильной группой CH_3 . При обычных условиях — это легковоспламеняющаяся бесцветная жидкость с характерным запахом и токсическими свойствами. ПДК изопрена в рабочей зоне 40 мг/м^3 . Изопрен практически нерастворим в воде, но хорошо растворим в спирте, эфире и других органических растворителях [1].

Хотя уже давно известно, что изопрен является основным звеном для построения макромолекул натурального каучука, однако лишь в последние несколько десятилетий научились синтезировать из изопрена каучук, по комплексу свойств близкий к натуральному. До организации промышленного производства стереорегулярного изопренового каучука изопрен использовался в промышленности СК в незначительных количествах. За годы в Советском Союзе были созданы крупные промышленные производства изопрена. Из большого числа способов получения изопрена до стадии промышленной реализации доведены следующие:

- 1) из изобутилена и формальдегида;
- 2) двухстадийное дегидрирование изопентана;
- 3) дегидрирование изоамиленов;
- 4) димеризация пропилена;
- 5) извлечение изопрена из фракции C_5 пи-

ролиза жидких нефтепродуктов;

- 6) из ацетиленов и ацетона.

В отечественной промышленности применяются пока только 1, 2 и 5 методы.

Одним из решающих факторов при определении перспективности того или иного метода синтеза изопрена является наличие ресурсов и стоимость используемого сырья [2].

Дегидрированием углеводородов называют реакцию отщепления водорода от соединений в присутствии катализаторов. Процесс каталитического дегидрирования — обратимый процесс. Протеканию реакции дегидрирования способствует повышение температуры и понижение давления. Как правило, процесс осуществляют в диапазоне температур $300-700^\circ\text{C}$ во избежание заметного пиролиза исходного сырья и продуктов реакции [4].

С химической точки зрения дегидрирование изопентана является наиболее естественным путем получения изопрена, поскольку исходный углерод, в довольно больших количествах содержится в «легких» продуктах нефтепереработки, обладает готовым углеродным скелетом целевого мономера. Однако на практике отщепление от изопентана четырех атомов водорода оказалось отнюдь не простым делом. Прежде всего выяснилось, что непосредственно, в одну стадию, при атмосферном или повышенном давлении осуществить эту реакцию с технически приемлемым выходом вообще невозможно из-за термодинамических ограничений. Применением различных приемов — как чисто химических (связывание водорода специально добавляемыми реагентами), так и технологических (снижение парциального давления углеводородов за счет использования инертных разбавителей или вакуума) — удается сместить

равновесие реакции превращения изопентана в изопрен в нужную сторону. Однако на деле это приводит к весьма существенному усложнению технологии и, следовательно, удорожанию продукта. Видимо, поэтому ни один из одностадийных методов получения изопрена из изопентана пока не доведен до стадии промышленной реализации. В отличие от этого, крупные установки по двухстадийному дегидрированию по схеме изопентан → изоамилены → изопрен, успешно эксплуатируются в РФ уже в течение ряда лет [3].

Двухстадийное дегидрирование изопентана

Сырье для данного процесса получают либо в виде пентановой фракции, выделяемой из прямогонного бензина, либо в виде изопентановой фракции, поступающей с ЦГФУ, либо же в виде изопентан-изоамиленовой фракции бензина каталитического крекинга.

Процесс получения изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана включает следующие основные операции:

- 1) подготовка и очистка сырья;
- 2) дегидрирование изопентана в изоамилены;
- 3) выделение изопентан-изоамиленовой фракции;
- 4) разделение изопентан-изоамиленовой фракции;
- 5) дегидрирование изоамиленов в изопрен;
- 6) разделение изоамилен-изопреновой фракции;
- 7) концентрирование и очистка изопрена-сырца.

Одностадийное дегидрирование изопентана

Метод двухстадийного дегидрирования изопента, несмотря на простоту основания химических превращений, требует создания весьма сложной и энергоемкой технологии. Помимо самой системы двухстадийного дегидрирования сырья, процесс характеризуется наличием двух крупных агрегатов по разделению продуктов I и II стадий, включающих многочисленные блоки экстрактивной ректификации. В то же время многочисленные опыты по дегидрированию изопентана показывают, что уже при «первом» дегидрировании этого углеводорода контактный газ содержит заметные количества изопрена. Это побудило многих исследователей к поиску условий реакции дегидрирования изопентана, при которых выход изопрена был бы максимальным. Очевидно, что при получении на этой стадии технически приемлемых выходов изопрена в принципе можно из реакционной смеси изопрен, возвращать остаток – изопентан-изоамиленовую фракцию – на первую (и единственную в этом варианте) ступень дегидрирования [6].

Как и в случае последовательных реакций получения и дегидрирования изоамиленов, термодинамика устанавливает четкий предел возможных выходов целевого продукта при дегидрировании изопентана. И этот предел весьма

невысок. Так, при атмосферном давлении и температурах порядка 500⁰С содержание изопрена в равновесной изопентан-изоамилен-изопреновой смеси менее одного процента. Лишь при температуре выше 600⁰С доля изопрена достигает 10%. Более благоприятными являются условия дегидрирования изопентана при пониженном давлении пара углеводородов [3].

Процесс вакуумного дегидрирования изопентана разработан в США фирмой Гудри.

Дегидрирование изопентана под вакуумом по методу фирмы Гудри

Дегидрирование осуществляется в стационарном слое алюмохромового катализатора с периодической регенерацией последнего нагретым воздухом. Характерной особенностью метода является четко сбалансированный тепловой режим циклов контактирования и регенерации. Количество тепла, выделившееся при окислительной регенерации катализатора и затраченное на его нагрев, точно соответствует расходу тепла, требующегося для обеспечения протекания эндотермической реакции дегидрирования. Процесс, таким образом, является адиабатическим, причем катализатор одновременно служит теплоносителем.

Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 1. Сырье (изопентан или изопентан-изоамиленовая фракция) поступает в испаритель 1, обогреваемый нагретым маслом, после чего пары перегреваются в печи 2 и поступают в один из параллельно соединенных реакторов 3. Число реакторов должно быть таким, чтобы обеспечивалась непрерывная работа установки (на практике, очевидно, требуется не менее трех реакторов). В то время как один реактор находится на контактировании, в остальных осуществляется регенерация или продувка. Тепло газов регенерации рекуперируется в котле-утилизаторе 4.

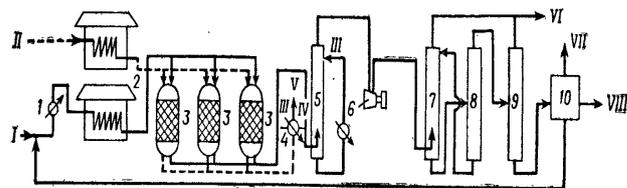


Рис. 1 - Принципиальная технологическая схема процесса одностадийного дегидрирования изопентана под вакуумом по методу фирмы Гудри: 1 - испаритель; 2 - пароперегревательная печь; 3 - реакторы; 4 - котел-утилизатор; 5 - скруббер; 6 - компрессор; 7 - абсорбер; 8 - десорбер; 9 - колонна стабилизации; 10 — узел четкой ректификации. I - сырье; II - воздух на регенерацию; III - вода; IV - газовый выброс; V - вторичный пар; VI - углеводороды C₁—C₄; VII - изопрен; VIII - пипериленовая фракция

Процесс протекает при 535—650 °С, объемной скорости сырья 1,5—3,5 л/(л кат-ра*ч) и остаточном давлении 160—210 мм рт. ст.

Таблетированный алюмохромовый катализатор смешивается с инертным теплоносителем с

высокой теплоемкостью. Этим достигается более равномерное распределение температуры по слою катализатора.

Контактный газ проходит закалку в скруббере 5, орошаемом охлажденным минеральным маслом, после чего поступает в систему улавливания и разделения, аналогичную описанным системам процесса двухстадийного дегидрирования изопентана. Так, охлажденный продукт проходит узлы компримирования 6, абсорбции-десорбции 7 и 8, дебутанизации 9 и поступает на установку четкой ректификации 10. На этой установке продукты реакции делятся на три основных потока: изопрен-ректификат (с содержанием выше 99%), пипериленовую фракцию и возвратную изопентан-изоамиленовую фракцию. Простой расчет показывает, что при конверсии изопентана около 30% селективность по изопрену составляет около 52 вес.%. Выход пиперилена равен примерно 17% на изопрен. Сообщается, что дегидрированию по методу Гудри могут подвергаться также смеси н-бутана и изопентана. В этом случае селективность превращения изопентана в изопрен несколько возрастает за счет еще большего снижения парциального давления пара углеводородов C₅. Так, при дегидрировании смеси состава 75% н-бутана и 25% изопентана выход изопрена на превращенный изопентан составляет уже 59,4 вес.% [4].

Соответственно, проанализировав вышенаписанное, можно увидеть, что метод двухстадийного дегидрирования изопентана энергоемкий и требует сложной технологической схемы, включающий два крупных агрегата по обеим стадиям. Для промышленной реализации это невыгодно, т.к. потребуются значительные энерго- и материалозатраты. Поэтому появилась необходимость поиска альтернативного способа дегидрирования. Оказалось, что этот процесс может быть осуществлен и по одностадийной схеме, хотя термодинамика процесса устанавливает четкий предел выхода целевого продукта. Но при повышении температуры и понижении давления можно достичь хороших результатов и по этой

схеме. В данной статье как вариант решения проблемы рассмотрен способ дегидрирования под вакуумом, изобретенным в США в фирме Гудри. Как оказалось, данный метод имеет ряд преимуществ и дает хороший выход продукта. Для увеличения выхода целевых продуктов, увеличения селективности и снижения материальных затрат, необходимо проведение дальнейших исследований влияния глубины вакуума на процессы дегидрирования изопентана и изоамиленов.

Литература

1. *Аверко-Антонович Л.А. и др.* Химия и технология синтетического каучука М.:Химия, КолосС, 2008. - 357 с.
2. *Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л.* Технология синтетических каучуков: Учебник для техникумов. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1987, 360 с.
3. *Огородников С. К., Идлис Г. С.* Производство изопрена. Л. «Химия», 1973. 296 с., 57 рис., 44 табл.
4. *Осипов Э.В.* Реконструкция вакуумсоздающих систем отделения переработки отходов производства фенола-ацетона / Э.В. Осипов, С.И. Поникаров, Э.Ш. Теляков, К.С. Садыков // Вестник Казанского технологического университета. №18. – 2011.- С. 47-52.
5. *Основы нефтехимического синтеза* : учеб. пособие / А. И. Козиенко, Т. А., Подгорбунская, Д. В. Гендин. - Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2007. - 60 с.
6. *Романова Р.Г.* Моделирование процесса одностадийного дегидрирования изопентана в изопрен / Романова Р.Г., Ламберов А.А., Романов Т.В., Гильманов Х.Х., Гильмуллин Р.Р., Сопин В.Ф. // Вестник Казанского технологического университета. №3. – 2009. – С. 23-33.
7. *Тимофеев В.С.* Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. Пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. – 2-е изд., перераб. – М.: Высш. шк., 2003. – 536 с.