

К. А. Журавлева, А. А. Назаров, С. И. Поникаров

СИНТЕЗ ИЗОПРЕНА ИЗ ИЗОБУТИЛЕНА И ФОРМАЛЬДЕГИДА*Ключевые слова: изопрен, изобутилен, формальдегид, 4,4-диметилдиоксан-1,3.*

Приведен сравнительный анализ современных методов производства изопрена из изобутилена и формальдегида: двухстадийный процесс получения изопрена из изобутилена и формальдегида; одностадийный процесс получения изопрена из изобутилена и формальдегида в газовой фазе на гетерогенном катализаторе; способ получения изопрена, включающий взаимодействие формальдегида с изобутиленом в газовой фазе в присутствии твердофазного катализатора, содержащего гетерополиоксиду. Описаны этапы технологического процесса разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 в изопрен.

Keywords: isoprene, isobutylene, formaldehyde, 4,4-dimethyl-1, 3.

The article presents comparative analysis of modern methods of production of isoprene from isobutylene and formaldehyde: a two-step process of isoprene from isobutylene and formaldehyde, a one-step process of isoprene from isobutylene and formaldehyde in the gas phase on the heterogeneous catalyst, method of isoprene, which comprises reacting formaldehyde with isobutylene in the gas phase in the presence solid catalyst containing heteropolyacids. Stages of the process of decomposition of 4,4-dimethyl-1, 3 to isoprene.

Изопрен – бесцветная легколетучая жидкость с характерным запахом. Изопрен является гомологом 1,3-бутадиена, у которого водород при втором углеродном атоме замещен метильной группой CH_3 [1]. При обычных условиях легко воспламеняется, токсичен. ПДК изопрена в рабочей зоне 40 мг/м^3 . Изопрен практически нерастворим в воде, но хорошо растворим в спирте, эфире и других органических растворителях [2].

Изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен в настоящее время приобрел большое значение как исходный мономер для получения стереорегулярного изопренового каучука. Мировые мощности по производству синтетического изопренового каучука (СКИ) сегодня превышают 1,3 млн. т/год. СКИ пользуются большим спросом в мире, так как являются почти полноценной альтернативой натурального каучука (НК) и, в принципе, более предпочтительны из-за возможности целенаправленного регулирования их свойств. Затраты на производство СКИ из изопрена обычно составляют 25-30% от себестоимости СКИ, т.е. эффективность производства в целом определяют затраты на синтез изопрена. Поэтому основное внимание уделяют совершенствованию существующих и созданию новых процессов его производства на основе доступного углеводородного сырья.

В настоящее время промышленное применение нашли следующие способы получения изопрена: 1) синтез из изобутилена и формальдегида; 2) извлечение изопрена из пиролизных фракций; 3) одностадийное вакуумное дегидрирование изопентанов; 4) синтез из ацетилена и ацетона 5) двухстадийное дегидрирование изопентана [3].

Почти каждый из перечисленных методов существует в нескольких технических вариантах. Одной из причин такого многообразия методов получения изопрена, в первую очередь, является возможность использования многих видов сырья. Наиболее простой вариант получения изопрена – извлечение из фракций C_5 пиролиза нефти,

содержащей обычно 15-20% изопрена. Эта фракция образуется в качестве побочного продукта при получении этилена и пропилена в количествах, не превышающих 15-20% от выхода этилена. Однако для промышленной реализации метода необходимо транспортировать эту фракцию с различных нефтеперерабатывающих заводов, что создает определенные трудности. Изопентан и изопентены, обладающие углеводородным скелетом конечного продукта, являются дефицитными продуктами в связи с тем, что они широко применяются как высокооктановая добавка к качественным бензинам (не содержащим тетраэтилсвинец). Это ограничивает возможность их применения для получения изопрена.

До недавнего времени широкое распространение имел двухстадийный процесс производства изопрена из изобутилена и формальдегида. Принципиальная технологическая схема получения изопрена разложением диметилдиоксана представлена на рис. 1.

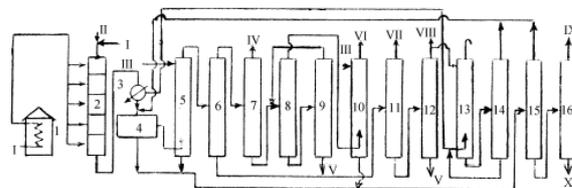


Рис. 1 - Принципиальная технологическая схема процесса каталитического разложения диметилдиоксана (ДМД)

1 – пароперегревательная печь; 2 – реактор; 3 – конденсатор; 4 – отстойник; 5, 10 – отмывные колонны; 6 – колонна отгонки сырого изопрена; 7 – колонна отгонки возвратного изобутилена; 8, 9 – колонны выделения изопрена-ректификата; 11 – колонна выделения фракции МДПП; 12 – колонна выделения возвратного ДМД; 13 – абсорбер; 14 – десорбер; 15 – колонна отгонки «легкой органики»; 16 – колонна рекуперации формальдегида. Потоки: I – водяной пар; II – пары ДМД; III – промывная вода; IV – возвратный изобутилен; V – высококипящие примеси; VI – изопрен-ректификат;

VII – фракции МДГП; VIII – возвратный ДМД; IX – рекуперированный формальдегид; X – сточные воды

Пары диметилдиоксана смешивают с водяным паром и направляют в контактный аппарат 2, в который из пароперегревательной печи 1 подается также пар, нагретый до 973 К. Газовая смесь поступает в каскад теплообменников 3, в которых продукты конденсируются. Конденсат, состоящий из двух фаз - органической и водной отстаивается в емкости 4. Масляный слой поступает далее на отмывную колонну 5, в которой происходит экстрагирование растворенного формальдегида водой. Отмытый продукт направляется на ректификационную колонну 6, где легкие продукты, в основном изобутилен и изопрен, отделяются от неразложенного диметилдиоксана и других менее летучих веществ. Погон из колонны 6 подается в ректификационную колонну 7, из которой отбирается высококонцентрированный изобутилен, возвращаемый на синтез диметилдиоксана. Кубовый остаток из колонны 7 – изопрен-сырец поступает на узел четкой ректификации (колонны 8, 9) для отделения от высококипящих примесей, преимущественно циклопентадиена и карбонильных соединений, которые подвергаются дополнительной водной отмывке в промывной колонне 10.

Кубовый остаток из колонны 11 подают в вакуумную колонну 12, в которой возвратный диметилдиоксан отгоняется от высококипящего побочного продукта второй стадии, в основном олигомеров изопрена (так называемое «зеленое масло»). Из возвратного диметилдиоксана путем ректификации можно выделить экстрагент для извлечения высококипящего побочного продукта первой стадии синтеза из водной жидкости - смесь изопропилэтилового спирта и диметилдиоксана.

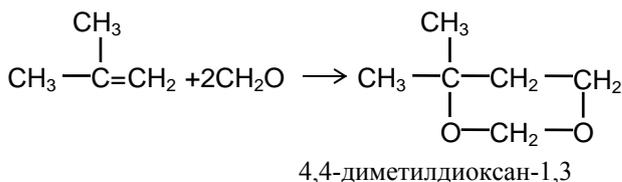
Контактный газ из реактора поступает на конденсацию, осуществляемую водой и рассолом. Конденсат подается на отстой, где происходит его расслоение на масляный и водный слои. Масляный слой подвергают ректификации в двухколонной системе. При этом выделяются изобутилен, возвращаемый на первую стадию синтеза, фракция диметилдиоксан-сырца и изопрен-сырца, содержащая в незначительном количестве карбонильные соединения (альдегиды). Изопрен-сырец подается на ректификацию для получения изопрена-ректификата, который подвергают отмывке от карбонильных соединений конденсатом. Для предупреждения полимеризации изопрена в колонны отгонки изопрена-сырца и выделения изопрена-ректификата подают ингибитор полимеризации. [4]

Одним из основных преимуществ способа получения изопрена из изобутилена и формальдегида по сравнению с другими способами получения этого мономера является высокая чистота продукта при сравнительно простых методах его выделения и очистки. Ниже приведен состав изопрена-ректификата (в% (мас.)).

Изобутилен 0,006

Изопрен 99,69
 Изопентан 0,002
 Метиленциклобутан 0,0002
 МЭЭ 0,015
 Ацетиленистые соединения ..0,00015
 Триметилэтилен 0,10
 Циклопентадиен 0,0001
 Изопентен 0,18
 Карбонильные соединения ... 0,00033

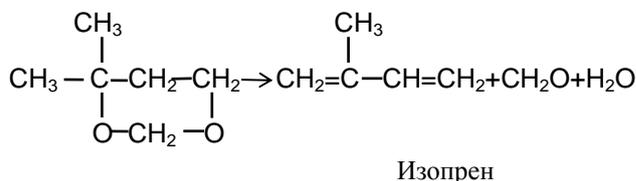
На первой стадии при взаимодействии изобутилена с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора образуется 4,4-диметилдиоксан-1,3 (ДМД)



Основные реакции на каждой стадии сопровождаются многочисленными побочными превращениями.[4] На первой стадии образуются побочные продукты, представляющие собой, в основном, диоксановые спирты и их производные.

Указанные побочные продукты кипят при более высоких температурах, чем ДМД, и поэтому получили название высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена (ВПП).

На второй стадии процесса ДМД разлагают в изопрен на кальцийборфосфатсодержащих катализаторах в присутствии водяного пара при 250-450°C.



При этом в качестве побочных продуктов образуется формальдегид, изобутилен, изопропенилэтиловый спирт (ИПЭС), метилдигидропиран (МДГП), метилентетрагидропиран (МТГП), зеленое масло и др. Формальдегид, изобутилен и ИПЭС направляются в рецикл, зеленое масло сжигается, а фракцию МДГП, представляющую собой смесь МДГП, МТГП и легких компонентов с температурой кипения 40-85°C (так называемая гексадиеновая фракция), направляется на каталитическое разложение. Выход ВПП составляет 400-450 кг на 1 т изопрена. Часть ВПП находит квалифицированное применение (например, в качестве флотореагента), легкая часть ВПП разлагается в изопрен и исходные продукты синтеза, а оставшаяся часть сжигается.

Известен способ переработки побочных продуктов синтеза изопрена путем каталитического расщепления фракции ВПП (Ткип. 150-300°C) при постоянной температуре 400°C. В качестве

катализатора используют окись кремния и алюмосиликат (патент Японии 49-38249, опубл. 16.10.1974 г.). Выход изопрена достигается 14-17%, формальдегида - 27-33%.

Недостаток способа - значительное отложение кокса, усложнение технологии за счет длительной окислительной регенерации катализатора и низкий выход целевых продуктов.

Еще одним способом получения изопрена из изобутилена и формальдегида является одностадийный процесс в газовой фазе на гетерогенном катализаторе при температуре 250-400°C. В качестве катализаторов в этих процессах используют окись алюминия, алюмосиликат, фосфорную кислоту с оксидом хрома и марганца, алюмосиликат с нанесенным оксидом вольфрама и фосфатом меди, нанесенные на силикагель (US 4014952, МПК C07C 1/20, опубл. 29.03.1977 г.; US 4000209, МПК C07C 1/00; C07C 1/20, опубл. 28.12.1976 г.).

Существует также способ получения изопрена, включающий взаимодействие формальдегида с изобутиленом в газовой фазе в присутствии твердофазного катализатора, содержащего гетерополикислоту или ее соли в количестве от 0,1 до 90 мас.% на пористом носителе состава $Al_2O_3 \cdot (10-300)SiO_2$, который проводится в условиях газовой конденсации при 200-450°C, при атмосферном давлении, при скорости подачи сырья 0,5-15 г/г час и массовом отношении изобутилена к формальдегиду, равном (1-20):1, возможно, в присутствии газа-разбавителя в проточном реакторе в условиях непрерывного протока в реакторе с неподвижным слоем катализатора в условиях газовой фазы. Ключевой особенностью газовой фазы является то, что все реагенты находятся в одной фазе, что обеспечивает равный доступ к катализатору как для формальдегида, так и для изобутилена.

Рассмотрев наиболее распространенные современные способы синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида, необходимо отметить, что недостатком всех указанных способов является невысокая селективность процесса с образованием большого количества побочных продуктов вследствие проведения процессов при повышенной температуре.[5] Кроме того, используемые катализаторы при высоких температурах быстро дезактивируются.

Таким образом, технической задачей в будущем является: упрощение технологического процесса; оптимизация показателей процесса: селективности и выхода изопрена и побочных продуктов [6]. Для сохранения достаточно высокой селективности образования целевых продуктов

следует прибегнуть к снижению парциального давления углеводородов за счет применения вакуума [7]. Снижение парциального давления процесса разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 в изопрен теоретически должно привести к существенному повышению выхода целевого изопрена.

Проведение данного процесса под вакуумом позволит:

- 1) Увеличить конечный выход целевого продукта
- 2) исключить из технологической цепочки сложное дорогостоящее теплообменное оборудование для разбавления исходных продуктов паром в целях снижения парциального давления исходных веществ.
- 3) Снизить температуру в реакционной зоне, что приведет к значительному снижению теплового воздействия на селективность и обратимость.
- 4) Понизить степень деструктивного разложения сложных углеводородных цепочек.

Таким образом применения вакуума при проведении процесса разложения в схеме получения изопрена из изобутилена и формальдегида позволит снизить себестоимость в пересчете на единицу продукции.

Литература

1. *Огородников С.К., Идлис Е.С.* "Производство изопрена", изд.: Ленинград, "Химия", 1973, -296 с.: ил.
2. *Аверко-Антонович Л.А. и др.* Химия и технология синтетического каучука М.:Химия, КолосС, 2008. - 357 с.
3. *Платэ Н.А.* Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие / Н.А. Платэ, Е.В.Сливинский. – М.: Наука: МАИК "Наука/Интерпериодика", 2002.-696 с.: ил.
4. *Кирпичников П.А., Берснев В.В., Попова Л.М.* Альбом технологических схем основных процессов промышленности синтетического каучука, Учеб. Пособие для вузов. – Л.: Химия, 1986 – 224 с.
5. *Огородников С.К.* *Формальдегид*. – Л.: Химия, 1984 – 280 с.: ил.
6. *Хакимуллин Р.Р.* Получение изопрена путем дегидрирования изопентана и изоамилена / Р.Р. Хакимуллин, А.А. Назаров, С.А. Вилохин // Вестник Казанского технологического университета. №16. 2012, - с. 154-158.
7. *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.