

4840834

ВЕРШИНИН КОНСТАНТИН АНДРЕЕВИЧ

Ver

РЕАКЦИИ ИЗОПРЕНА В УСЛОВИЯХ
ЖИДКОФАЗНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 4,4-
ДИМЕТИЛДИОКСАНА-1,3

05.17.04 - Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

17 МАР 2011

Санкт-Петербург
2011 г.

Работа выполнена в ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт нефтехимических процессов» и государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Северо-западный государственный заочный технический университет»

Научный руководитель -
Доктор технических наук

Дыкман Аркадий Самуилович

Официальные оппоненты -
Доктор химических наук

Жеско Татьяна Евгеньевна

Кандидат технических наук,
доцент

Сибаров Дмитрий Андреевич

Ведущая организация - ОАО Научно-исследовательский институт «Ярсинтез» г. Ярославль.

Защита состоится «11» марта 2011 г. в 11-00 час., ауд. 61 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.230.01 при государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт» (технический университет).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке института.

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 190013 г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет; тел. 494-93-75, факс 712-77-91, Email: dissovet@lti-gti.ru

Автореферат разослан «8» февраля 2011 г.

Ученый секретарь совета,
к.х.н.



В.В. Громова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Промышленный процесс синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида является одним из основных способов получения мономера для производства синтетического каучука. Этот процесс впервые в мировой практике реализован в нашей стране в середине 60-х годов прошлого столетия. Процесс состоит из двух стадий: синтез 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) из изобутилена и формальдегида в жидкой фазе и его последующее гетерогенно-каталитическое разложение в газовой фазе с образованием изопрена. Выделившийся формальдегид возвращается в процесс.

В 2001 году на ОАО «Нижнекамскнефтехим» были произведены существенные изменения, касающиеся второй стадии процесса. В результате разложение ДМД на предприятии проводится в жидкой фазе, с введением триметилкарбинола, который является источником изобутилена. При этом из одной молекулы ДМД образуются две молекулы изопрена. Таким образом, отпала необходимость в рециркуляции формальдегида, значительно сократились энергозатраты и количество оборудования. Однако, несмотря на очевидные преимущества перед старой схемой, показатели процесса нуждаются в дальнейших усовершенствованиях, поскольку в производстве образуется большое количество побочных продуктов. Изучение путей их образования является актуальной задачей.

Многочисленные исследования побочных реакций при синтезе изопрена из изобутилена и формальдегида касались в основном превращений промежуточных продуктов. По побочным реакциям изопрена данных мало. В условиях старого процесса изопрен находился в газовой фазе, и в катализате синтеза обнаруживались только продукты его олигомеризации (терпены). Однако в условиях нового жидкофазного процесса изопрен находится в контакте с реакционной массой, и при этом образуются новые побочные продукты, которые могут быть полезными в смежных отраслях. Поэтому представляется перспективным изучение превращений изопрена в описанных условиях, особенно, учитывая его высокую реакционную способность.

Так как изопрен в процессе синтеза находится в контакте с водным раствором кислот, то основное внимание в работе уделялось реакции гидратации изопрена.

Необходимо также отметить, что изучение гидратации изопрена имеет самостоятельное значение, поскольку гидратация сопряженных диенов изучена очень мало.

Основная цель работы - исследование побочных реакций с участием изопрена в процессе его жидкофазного синтеза и оценка возможности квалифицированного использования получающихся продуктов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

30

1. Анализ литературных данных по гидратации сопряженных диолефинов, которые могут быть источниками образования карбонильных соединений.
2. Изучение состава продуктов гидратации изопрена в условиях его производства.
3. Изучение влияния условий проведения процесса на гидратацию изопрена.
4. Разработка способа выделения метилизопропилкетона из смеси побочных продуктов синтеза изопрена.

Научная новизна.

Впервые экспериментально показано, что в процессе жидкофазного разложения ДМД существенную роль в образовании побочных продуктов играет кислотно-катализируемая гидратация изопрена. При этом образуются метилизопропилкетон, 2-метилбутаналь и 2,2-диметилпропаналь. Впервые на основании кинетических исследований установлено, что указанные карбонильные соединения преимущественно образуются в результате первичного протонирования изопрена в положение 4. Образующиеся при этом 1,2- и 2,3-диметилаллиловые спирты быстро и необратимо изомеризуются в конечные карбонильные соединения. Альтернативный вариант образования этих продуктов в результате традиционного протонирования изопрена в положение 1 с образованием диметилвинилкарбинола играет существенно меньшую роль.

Впервые показано, что продукты взаимодействия изопрена с изобутиленом соответствуют протонированию изопрена как в положение 1, так и в положение 4. При этом, соответственно, образуются: 2,6- и 2,5-диметилгептадиены, а также их циклические изомеры.

Практическая ценность работы.

Разработан способ выделения метилизопропилкетона из смеси побочных продуктов жидкофазного синтеза изопрена. Данный способ позволяет выделить 2.2-2.5 тыс. т метилизопропилкетона в год на установке мощностью 175 тыс. т в год по изопрену.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на II Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей «Актуальные проблемы управления техническими, информационными, социально-экономическими и транспортными системами» (Санкт-Петербург, ноябрь 2007 г.). Получено положительное решение о выдаче патента РФ по заявке № 2010137379.

Публикации по теме диссертации. Опубликовано 6 научных работ, в том числе 3 статьи.

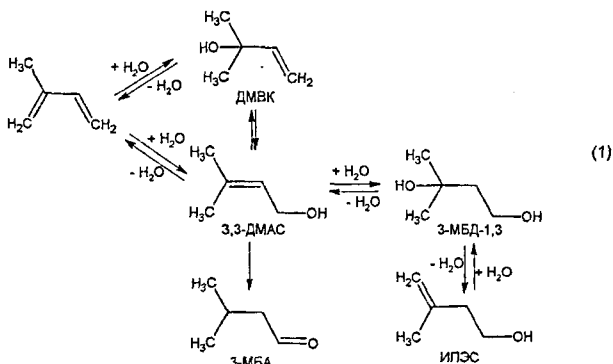
Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 179 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка, 42 таблицы. Список литературы включает 233 источника.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Гидратация изопрена

1.1. Продукты гидратации изопрена и пути их образования

Из литературных данных известно, что продукты гидратации изопрена соответствуют его первичному протонированию в положение 1:



Обозначения на схеме (1): ДМВК – диметилвинилкарбинол; 3,3-ДМАС – 3,3-диметилаллиловый спирт; 3-МБА – 3-метилбутаналь; 3-МБД-1,3 – 3-метилбутандиол-1,3; ИПЭС – изопропенилэтиловый спирт.

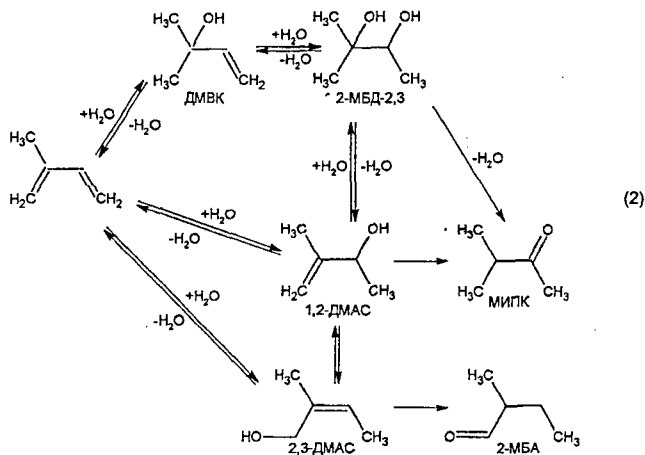
Из приведенных на схеме (1) соединений в побочных продуктах синтеза изопрена обнаружены только ДМВК и ИПЭС (табл. 1).

Таблица 1. Состав побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида (ОАО «Нижнекамскнефтехим»)

Компонент	Содержание, % мас.
Димеры изобутилена	9.0
2,2-диметилпропаналь (2,2-ДМПА)	1.3
Триметилкарбинол (ТМК)	1.4
Метилизопропилкетон (МИПК)	27
2-метилбутаналь (2-МБА)	2.2
Углеводороды C ₉	19
4-Метил-5,6-дигидро-α-пиран	3.4
4-Метилентетрагидропиран	2.1
ДМВК	0.45
ИПЭС	0.24
Димеры изопрена	4.4
Не идентифицированные	26

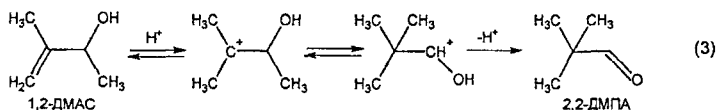
Карбонильные соединения: МИПК, 2-МБА, 2,2-ДМПА, а также углеводороды C_9 ранее не обнаруживались в условиях газофазного процесса. Следовательно, представляется полезным изучение путей их образования.

По своей брутто-формуле карбонильные соединения соответствуют продуктам гидратации изопрена. Однако они могут получаться как при первичном протонировании изопрена в положение 1, так и в положение 4.



Обозначения на схеме (2): 2-МБД-2,3 - 2-метилбутандиол-2,3; 1,2-ДМАС - 1,2-диметилаллиловый спирт; 2,3-ДМАС - 2,3-диметилаллиловый спирт.

Обнаруженный в побочных продуктах синтеза изопрена 2,2-ДМПА (табл. 1), вероятно, получается по схеме:



Изображённое на схеме (3) перемещение метильной группы к катионному центру хорошо известно в перегруппировках типа пинаколиновой.

Изначально необходимо было проверить, образуются ли эти карбонильные соединения при гидратации изопрена. После проведения соответствующего эксперимента были получены данные, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2. Продукты взаимодействия изопрена с водой и их выходы на прореагировавший изопрен. Температура 160°C, исходное парциальное давление изопрена 0.08 МПа (3.2 ммоль), 25 см³ водного раствора ортофосфорной кислоты с концентрацией 0.5 моль/л, продолжительность 3 часа, конверсия изопрена 41 %

Название	Выход, %	Название	Выход, %
ДМВК	2.8	2,2-ДМПА	3.4
3,3-ДМАС	0.35	4-метил-5,6-дигидро- α -пиран	0.77
МИПК	47	Димеры	18
2-МБА	9.2	Неидентифицированные	18

Действительно, основными продуктами гидратации оказались МИПК, 2-МБА и 2,2-ДМПА (табл. 2). Изоамиленовые спирты (ДМВК, 3,3-ДМАС) обнаружены в существенно меньших количествах. Идентификация продуктов проводилась независимыми методами: ¹H ЯМР, хромато-масс-спектрометрия, а также встречный синтез веществ в качестве свидетелей для ГЖХ-анализа.

Для выяснения путей образования указанных продуктов проводилось изучение их поведения в условиях гидратации изопрена. Оказалось, что изоамиленовые спирты и 3-МБД-1,3 разлагаются на 97-100% в течение получаса. Основным продуктом разложения является изопрен. Напротив, карбонильные соединения оказались относительно стабильными в условиях эксперимента, их конверсии за 5 часов составили 30-50%. В продуктах их превращений не был обнаружен изопрен. Таким образом, гидратация изопрена в эти соединения является необратимым процессом.

В продуктах гидратации изопрена не был обнаружен 3-МБА, хотя из литературы известно, что при кислотнo-катализируемом разложении 3-МБД-1,3 наряду с изопреном образуется этот альдегид. Более того, утверждается, что он образуется в результате изомеризации 3,3-ДМАС (схема 1). Нами были воспроизведены описанные эксперименты, однако 3-МБА в продуктах превращений 3-МБД-1,3 и 3,3-ДМАС не был обнаружен, чего нельзя сказать о МИПК. Во всех экспериментах он обнаруживался в продуктах реакции.

Как было отмечено выше (схема 2), гидратация изопрена в карбонильные соединения может осуществляться по двум направлениям: через стадию с участием ДМВК и без участия последнего. Для выяснения, по какому из этих направлений карбонильные соединения преимущественно образуются, были проведены кинетические исследования и построены зависимости концентраций продуктов гидратации изопрена от времени (рис. 1). Для наглядности на рисунке приведена конверсия изопрена.

Из рисунка 1 видно, что концентрация ДМВК недостаточна для того, чтобы обеспечить такие высокие выходы карбонильных соединений. Они могут быть достигнуты только за счет изопрена, которого в реакционной массе предостаточно.

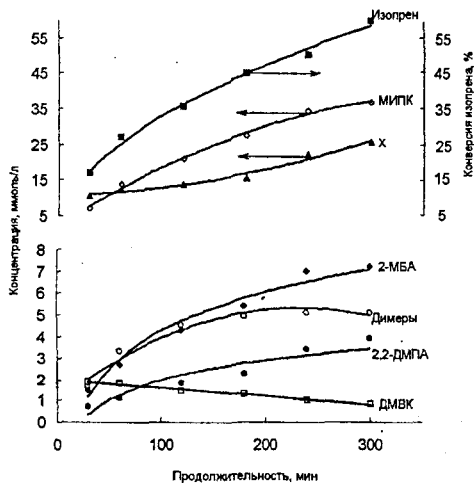
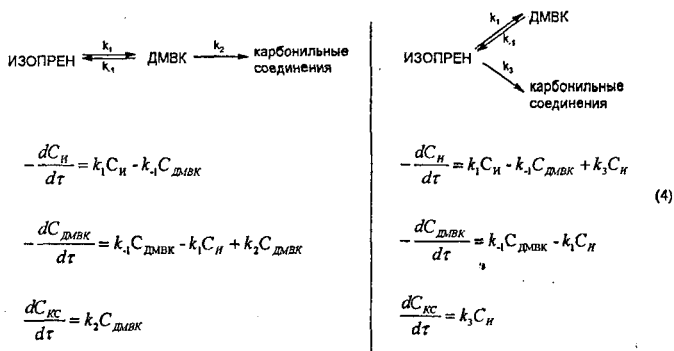


Рис. 1. Зависимости конверсии изопрена и концентраций образующихся из него продуктов от времени. X – количество изопрена, пошедшее на образование неидентифицированных продуктов.

Однако для более четкого объяснения пути образования карбонильных соединений были созданы две упрощенные кинетические модели (схема 4). Согласно первой, образование карбонильных соединений из изопрена происходит через стадию ДМВК. Согласно второй модели, образование ДМВК и карбонильных соединений из изопрена происходит независимо. Поскольку в реакционной массе не обнаруживались изоамиленовые спирты (1,2- и 2,3-ДМАС) и 2-МБД-2,3, то в кинетических моделях стадии их превращения в карбонильные соединения можно не учитывать:

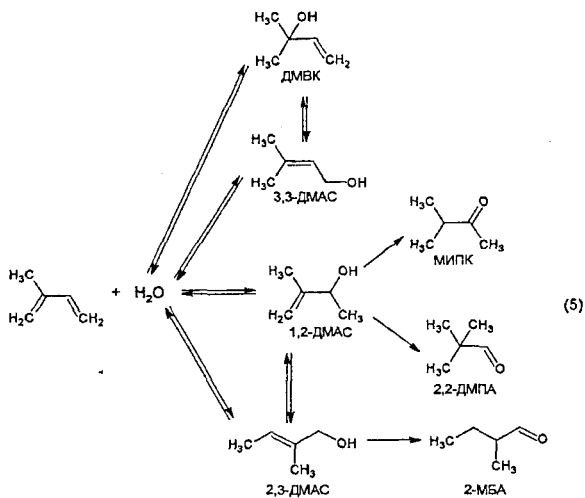


Обозначения на схеме (4): C_H, C_{DMVK}, C_{KC} – концентрации, соответственно, изопрена, ДМВК и карбонильных соединений.

Для каждой модели были составлены кинетические уравнения (схема 4). После подстановки в эти уравнения соответствующих концентраций, полученных экспериментально, было выяснено, что первая модель не адекватна, так как константа гидратации ДМВК (k_2) оказалась на два порядка больше константы гидратации изопрена (k_1), что противоречит литературным данным. Напротив, вторая модель оказалась полностью адекватна: константы гидратации изопрена в ДМВК (k_1) и карбонильные соединения (k_3) имели один порядок, причем первая константа была больше второй, что соответствует литературным данным.

Таким образом, показано, что образование карбонильных соединений происходит преимущественно непосредственно из изопрена, т.е. при его первичном протонировании в положение 4.

Полученные данные позволили составить схему (5), на которой изображены реакции, протекающие при гидратации изопрена:



При первичном протонировании изопрена в положение 1 образуются изоамиленовые спирты ДМВК и 3,3-ДМАС. Однако реакции их образования обратимы, и равновесие сильно смещено в сторону изопрена, поэтому они обнаруживаются в реакционной массе в небольших количествах. Напротив, образование карбонильных соединений при первичном протонировании изопрена в положение 4 необратимо, именно поэтому они являются основными продуктами реакции.

Наряду с гидратацией протекала олигомеризация изопрена (табл. 2). Хромато-масс-спектрометрический анализ показал присутствие одного линейного димера, 2,6-диметилпентадиена-2,4,6, и большого количества циклических. Все они представляли собой производные циклогексана.

1.2. Влияние условий проведения процесса на гидратацию изопрена

С целью увеличения выхода полезных побочных продуктов (МИПК) изучалось влияние условий проведения процесса на этот показатель, а также на скорость гидратации изопрена.

В связи с низкой растворимостью изопрена в воде можно предположить, что в условиях опыта он в основном находится в газовой фазе. Концентрация изопрена в водной фазе, согласно закону Генри, пропорциональна парциальному давлению изопрена, которое линейно зависит от общего количества изопрена в системе. Таким образом, измеряя конверсию изопрена, можно рассчитать величину константы скорости суммарной реакции превращения изопрена.

Зависимость $\ln(1-z)$ от времени (где z - конверсия изопрена в долях единицы) представляла собой прямую линию. Таким образом, превращение изопрена можно удовлетворительно описать уравнением для реакции первого порядка.

Порядки по изопрену реакций образования МИПК, 2-МБА, 2,2-ДМПА были оценены на основании взаимосвязей между их текущими концентрациями и конверсией изопрена. При этом наблюдались линейные зависимости (рис. 2). Таким образом, порядки реакций образования для МИПК, 2,2-ДМПА и 2-МБА одинаковы с порядком суммарного превращения изопрена, то есть равны 1.

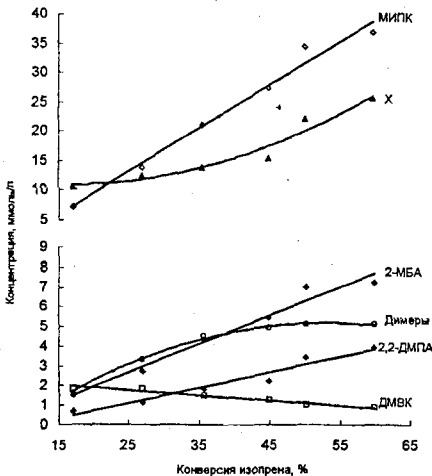


Рис. 2. Взаимосвязь между концентрациями продуктов и конверсией изопрена.

При увеличении исходного парциального давления изопрена (табл. 3) происходит падение выходов кетона и альдегидов за счет увеличения выходов димеров и неидентифицированных продуктов. Следовательно, образование димеров и неидентифицированных продуктов имеют порядки по изопрену, превышающие 1.

Таблица 3. Влияние парциального давления изопрена на скорость реакции и выходы продуктов. Температура 160°C, 25 см³ водного раствора ортофосфорной кислоты с концентрацией 0.5 моль/л, продолжительность 4 часа

Начальное давление, МПа		Загрузка изопрена, ммоль	Относительная константа скорости превращения изопрена	Выходы на прореагировавший изопрен, %					
Парциальное изопрена	Общее			МИПК	2,2-ДМПА	2-МБА	ДМВК	Димеры	X
0.057	0.85	2.0	1.0	49	4.5	9.7	1.6	9.7	25
0.11	1.05	4.0	1.0	44	4.9	9.0	1.3	15	26
0.21	1.41	7.5	1.1	36	2.9	6.6	1.1	18	35

При повышении температуры выходы МИПК и 2-МБА увеличивались (табл. 4), что может быть объяснено более высокой энергией активации образования этих соединений по сравнению с олигомерами.

Таблица 4. Влияние температуры на скорость реакции и выходы продуктов. 25 см³ водного раствора ортофосфорной кислоты с концентрацией 0.5 моль/л, загрузка изопрена 3.2-4.0 ммоль

Температура, °C	Начальное общее давление, МПа	Продолжительность, мин	Относительная константа скорости превращения изопрена	Выходы на прореагировавший изопрен, %					
				МИПК	2,2-ДМПА	2-МБА	ДМВК	Димеры	X
150	0.84	360	0.67	39	4.5	7.0	1.6	12	35
160	1.05	240	1.0	44	4.9	9.0	1.3	15	26
170	1.19	180	1.5	52	4.4	11	1.2	13	19

Для изучения влияния среды на скорость гидратации изопрена и выходы образующихся продуктов использовались растворители. Их выбор был ограничен, с одной стороны, стабильностью в условиях реакции, с другой – взаимной растворимостью с водой. В результате были отобраны простые эфиры: диметилловый эфир диэтиленгликоля (ДЭД), тетрагидрофуран (ТГФ), *n*-диоксан (ПД).

Таблица 5. Влияние растворителей на скорость реакции и выходы продуктов. Соотношение растворитель : вода = 1 : 1 об/об. Температура 170°C

Растворитель	Начальное общее давление, МПа	Продолжительность, мин	Относительная константа скорости превращения изопрена	Выходы на прореагировавший изопрен, %					
				МИПК	2,2-ДМПА	2-МБА	ДМВК	Димеры	X
Вода	1.19	180	1.0	52	4.4	11	1.2	13	19
ДЭД	1.18	260	0.58	37	2.8	7.8	3.3	11	35
ТГФ	1.93	320	0.51	37	3.3	7.4	1.5	13	37
ПД	1.44	340	0.49	37	2.5	6.7	4.0	12	37

Разбавление воды эфирами, с одной стороны, приводит к увеличению концентрации изопрена в реакционной массе, с другой – к снижению функции кислотности среды. В действительности наблюдалось двухкратное падение скорости превращения изопрена (табл. 5). Таким образом, второй фактор оказался более существенным.

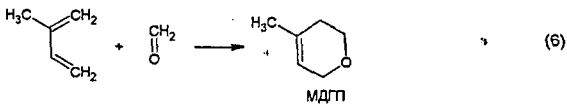
Для всех трех растворителей составы продуктов были практически одинаковыми (табл. 5). Замещение воды растворителями на 50% не привело к росту выхода кетона.

2. Реакции изопрена с формальдегидом и изобутиленом

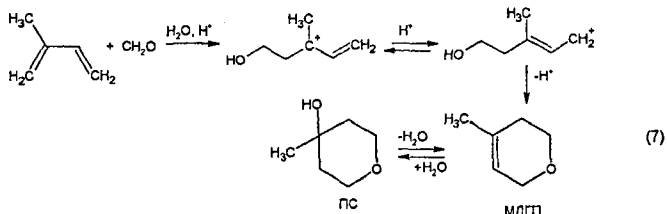
2.1. Взаимодействие изопрена с формальдегидом

В побочных продуктах синтеза изопрена путем жидкофазного разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) в заметных количествах присутствуют производные пирана. Эти соединения могут образовываться как непосредственно из ДМД, так и из изопрена путем его взаимодействия с формальдегидом.

Известно, что сопряженные диолефины могут реагировать с формальдегидом как по реакции Дильса-Альдера (без катализатора):



так и по реакции Принса:



Обозначения на схемах (6) и (7): МДГП - 4-метил-5,6-дигидро- α -пирани; ПС - 4-окси-4-метилтетрагидропирани (пирановый спирт).

В обоих случаях из изопрена образуются МДГП и ПС.

Для оценки вклада формальдегида в сумму побочных реакций изопрена была изучена реакция взаимодействия изопрена с водным раствором формальдегида, и данные по выходам продуктов были сравнены с данными предыдущих опытов по гидратации изопрена.

В опыте с формальдегидом раствор ортофосфорной кислоты содержал 0.4% формальдегида, что соответствует его стационарной концентрации в реакторе при производстве изопрена. Одинаковая конверсия изопрена достигалась: без формальдегида – за 300 минут, с формальдегидом - за 130 минут. Данные по составу и выходам продуктов представлены в таблице 6.

Таблица 6. Выходы продуктов в присутствии и в отсутствие формальдегида в расчете на превращенный изопрен. Температура 160°C, степень превращения изопрена 60-62%

Название	Выход, %	
	Без формальдегида	С формальдегидом
Диметилвинилкарбинол (ДМВК)	1.0	0.91
3,3-Диметилаллиловый спирт	0.13	0.26
Метилпропилкетон (МИПК)	43	13
2-Метилбутаналь (2-МБА)	8.5	2.8
2,2-Диметилпропаналь (2,2-ДМПА)	3.0	1.0
Димеры изопрена	12	5.3
МДГП	0.60	4.1
ПС	-	18
Неидентифицированные	31	45

Таким образом, в присутствии формальдегида 60%-я конверсия изопрена достигается за время почти в 2.5 раза меньшее, чем в его отсутствие. Данные таблицы 6 говорят об энергичном протекании реакции между изопреном и формальдегидом: общий выход МДГП и ПС 22%.

Образование МДГП в небольших количествах в опыте без формальдегида (табл. 3, табл. 6) является следствием протекания в реакционной массе обратной реакции Принса – разложения изоамиленовых

спиртов на изобутилен и формальдегид. Это описано в литературе и подтверждено нашими экспериментами.

Нужно иметь в виду, что для полной оценки участия формальдегида в побочных реакциях необходимо помимо МДП и ПС принять в расчет выход неидентифицированных продуктов.

2.2. Взаимодействие изопрена с изобутиленом

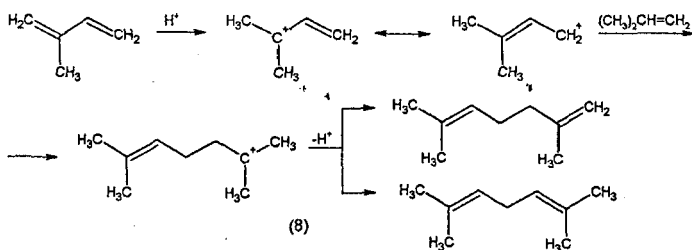
Так как изопрен в условиях жидкофазного процесса разложения ДМД находится в контакте с изобутиленом, можно было ожидать продуктов их взаимодействия. Анализ реакционной массы взаимодействия изопрена с ТМК и водой в условиях, близких к реальному процессу, показал наличие тех же углеводородов C_9 (табл. 7), которые содержатся в побочных продуктах синтеза изопрена ОАО «Нижекамскнефтехим».

Реакция взаимодействия изопрена с ТМК и водой проводилась при температуре 170°C. Продолжительность опыта 3 часа, степень превращения изопрена 74%.

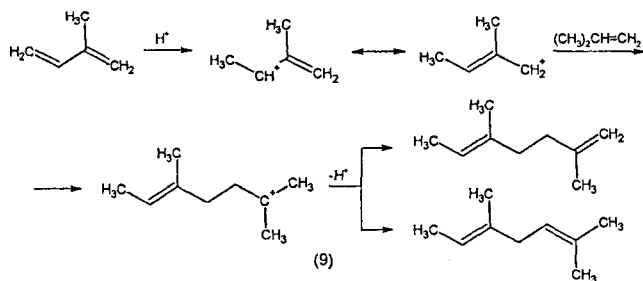
Таблица 7. Продукты взаимодействия изопрена с ТМК (и водой) и их выходы в расчёте на прореагировавший изопрен

Продукт	Выход, %
2,5-Диметилгептадиен-1,5 + 2,5-диметилгептадиен-2,5	0.47
2,6-Диметилгептадиен-1,5	0.54
2,6-Диметилгептадиен-2,5	0.89
1,5,5-триметилциклогексен-1	3.7
1,1-диметил-3-этиленциклопентан	2.8
МИПК	32
2-МБА	4.7
2,2-ДМПА	1.7
ДМВК	0.67
Димеры изопрена	4.4
Неидентифицированные	48

2,6-Диметилгептадиены могут образоваться по следующей реакции:

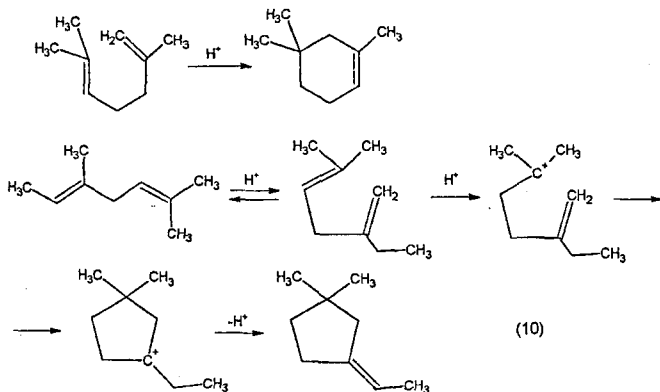


а 2,5-диметилгептадиены по другой реакции:



Таким образом, на схемах (8) и (9) в роли алкилирующего агента выступает карбкатион, образованный из изопрена. При этом протонирование изопрена происходит как в положение 1, так и в 4, т.е. аналогично реакции гидратации изопрена.

В табл. 7 также присутствуют циклические углеводороды C_9 (1,5,5-триметилциклогексен и 1,1-диметил-3-этилиденциклопентан). Можно было предположить, что они образуются при циклизации диметилгептадиенов:



3. Выделение метилизопропилкетона из побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида

Основными областями применения метилизопропилкетона (МИПК) являются лакокрасочная промышленность и депарафинизация в нефтепереработке. МИПК эффективен также в обезмасливание парафинов.

При производстве изопрена на ОАО «Нижекамскнефтехим» МИПК образуется в количестве более 4 тыс. т в год. Его концентрация во фракции побочных продуктов синтеза изопрена достигает 27% (табл. 1). Эта фракция

не находит квалифицированного применения и продается по цене котельного топлива, что означает безвозвратную потерю МИПК. Поэтому представляется перспективным выделение МИПК из побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида.

3.1. Выделение смеси метилизопропилкетона и 2-метилбутанала

Обычной ректификацией из смеси побочных продуктов выделить МИПК не удастся, поскольку она содержит значительное количество 2-метилбутанала (2-МБА) и димеров изобутилена (табл. 1), которые имеют близкие к МИПК температуры кипения (МИПК 94.5°C, димеры изобутилена 101.5-104.9°C, 2-МБА 92.5 °C).

В работах ВНИИНефтехима показано, что димеры изобутилена образуют азеотропную смесь с метанолом, кипящую при 60°C. В результате азеотропной отгонки димеров с метанолом из побочных продуктов синтеза изопрена может быть выделена смесь МИПК с 2-МБА.

Расчёт показал, что при использовании колонн с числом т.т. 40 и 20 при флегмовых числах 5.8 и 7, соответственно, из 2000 кг исходной фракции с добавлением 320 кг метанола может быть выделено 500 кг фракции 92-94.5°C, содержащей 90.4% МИПК, 8.7% 2-МБА и 0.70% 4-метилтетрагидропирана (МТПП) (мас. %). В этом случае степень выделения МИПК составляет 83.7%.

3.2. Очистка метилизопропилкетона от 2-метилбутанала

В промышленности для очистки ацетона от альдегидов используют обработку водным раствором щелочи. Также известно, что альдегиды при нагревании взаимодействуют со спиртами в присутствии кислотных катализаторов с образованием ацеталей.

Обработка щелочью и образование ацеталей могут быть применены в промышленности для очистки МИПК от 2-МБА, так как они просты в исполнении. Однако эти методы имеют общий недостаток: возможна потеря кетона.

Удаление 2-МБА из фракции 92-94.5°C проводили двумя методами:

- обработкой с 30%-м водным раствором щелочи при 25°C.

- пропусканьем через сульфокатионит марки «Amberlyst 32» с этиленгликолем (ЭГ) при 60°C.

Если после пропускания фракции 92-94.5°C через сульфокатионит конверсия 2-МБА была недостаточна (его содержание более 0.2%), то процедуру повторяли.

Полученные данные по удалению 2-МБА из фракции 92-94.5°C двумя вышеописанными методами представлены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8. Результаты очистки МИПК от 2-МБА обработкой 30%-м раствором щелочи

Компонент	Содержание, % мас.				
	Исходная фракция 92-94.5°C	Время контакта, мин			
		60	240	420	660
МИПК	90.4	80	75	68	61
2-МБА	8.7	1.0	0.52	0.26	0.11
МТПП	0.70	0.56	0.60	0.52	0.53
Прочие	0.20	18	24	31	38

Таблица 9. Результаты очистки МИПК от 2-МБА обработкой сульфокатионитом с ЭГ

Компонент	Содержание, % мас.			
	Исходная фракция 92-94.5°C	После 1-го прохода	После 2-го прохода	После 3-го прохода
МИПК	90.4	86	75	67
2-МБА	8.7	2.2	0.50	0.15
МТПП	0.70	0.68	0.60	0.53
Прочие	0.20	11	24	32

В обоих случаях после химической очистки реакционная масса подвергалась ректификации. В результате были выделены продукты, составы которых приведены в таблице 10.

Таблица 10. Составы выделенных продуктов (% мас.) при обработке фракции 92-94.5°C раствором щелочи и пропусканием через сульфокатионит с ЭГ и последующей ректификацией

Компонент	Исходная фракция 92-94.5°C	Очистка со щелочью	Очистка с сульфокатионитом и ЭГ
МИПК	90.4	97	98
2-МБА	8.7	0.18	0.21
МТПП	0.70	1.5	0.74
Прочие	0.20	2.3	1.0
Масса, г	44.7	23.9	26.2

Таким образом, оба метода дали практически одинаковые результаты по чистоте получаемого целевого продукта. Из 1 т исходной фракции путём азеотропной ректификации и очистки со щёлочью может быть получено 129 кг МИПК, при азеотропной ректификации и пропускании через катионит с ЭГ - 143 кг МИПК.

На 1 т изопрена образуется 100 кг фракции побочных продуктов, следовательно, можно получить 12.9-14.3 кг МИПК. При производстве изопрена в объёме 175 тыс. т в год на ОАО «Нижнекамскнефтехим» это соответствует 2.2-2.5 тыс. в год МИПК.

ВЫВОДЫ

1. В условиях промышленного производства изопрена путем жидкофазного разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 протекают следующие реакции изопрена: взаимодействие с формальдегидом, гидратация, олигомеризация и взаимодействие с изобутиленом.

2. Наибольший вклад в сумму побочных продуктов, образующихся из изопрена, вносит реакция с формальдегидом, приводящая к образованию производных пирана.

3. Впервые экспериментально показано, что в результате кислотно-катализируемой гидратации изопрена, протекающей в условиях жидкофазного разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3, основными продуктами являются метилизопропилкетон, 2-метилбутаналь и 2,2-диметилпропаналь. Изамиленовые спирты (диметилвинилкарбинол, 3,3-диметилаллиловый спирт) образуются в существенно меньших количествах.

4. На основании кинетических исследований впервые показано, что метилизопропилкетон, 2-метилбутаналь и 2,2-диметилпропаналь образуются преимущественно в результате первичного протонирования изопрена в положении 4. Равновесие образования первичных продуктов гидратации: диметилвинилкарбинола, 3,3-диметилаллилового спирта и 3-метилбутандиола-1,3 сдвинуто в сторону изопрена. Изомеризация соответствующих изоамиленовых спиртов в метилизопропилкетон и 2-метилбутаналь необратима. К 2,2-диметилпропаналю приводит скелетная изомеризация по типу пинаколиновой перегруппировки.

5. При кислотно-катализируемом разложении 3,3-диметилаллилового спирта и 3-метилбутандиола-1,3 наряду с изопреном образуется метилизопропилкетон, а не 3-метилбутаналь, как описано в литературе.

6. При взаимодействии изопрена с изобутиленом в роли алкилирующего агента выступает карбкатион, образованный из изопрена. При этом протонирование изопрена происходит как в положение 1, так и в 4.

7. Метилизопропилкетон выделен из фракции побочных продуктов производства изопрена из изобутилена и формальдегида в несколько этапов:

- отделение димеров изобутилена ректификацией в виде азеотропной смеси с метанолом;
- выделение смеси метилизопропилкетона и 2-метилбутанала ректификацией;
- очистка полученной смеси от 2-метилбутанала путем его альдольной конденсации (при обработке водным раствором щелочи) или образования соответствующего диоксолана (пропусканием через сульфокатионит с этиленгликолем);
- выделение метилизопропилкетона ректификацией в виде азеотропной смеси с водой.

Предложенный способ позволяет выделить 2,2-2,5 тыс.т метилизопропилкетона в год на ОАО «Нижекамскнефтехим» при производстве изопрена в объеме 175 тыс. т в год.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Вершинин К.А. Образование метилизопропилкетона при прямом синтезе изопрена из изобутилена и формальдегида // Тез. докл. II Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей. - СПб.: Изд-во СЗТУ. 2008. С. 85-87.
2. Вершинин К.А. Образование диметилгептадиенов при прямом синтезе изопрена из изобутилена и формальдегида // Тез. докл. II Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей. - СПб.: Изд-во СЗТУ. 2008. С. 88-89.
3. Вершинин К.А., Дыкман А.С. Пути образования ацетона при прямом синтезе изопрена из изобутилена и формальдегида // Проблемы машиноведения и машиностроения: межвуз. сб. Вып. 39. СПб.: Изд-во СЗТУ, 2009. С. 216-218.
4. Гидратация изопрена / А.С. Дыкман, Н.С. Имянитов, С.А. Поляков, К.А. Вершинин // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 11. С. 1822 – 1829.
5. Побочные продукты синтеза изопрена со стационарным гомогенным катализатором / А.С. Дыкман, Н.С. Имянитов, К.А. Вершинин, Ю.Е. Седякина // Актуальные задачи нефтехимии и нефтепереработки. - СПб.: «Профессионал», 2010. С. 26 – 32.
6. Влияние условий реакции на гидратацию изопрена / А.С. Дыкман, Н.С. Имянитов, С.А. Поляков, К.А. Вершинин // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 7. С. 1153 – 1158.

18

Отпечатано в типографии ООО «АМИГО-ПРИНТ»
Подписано в печать 01.02.2011.
Формат 205X145 мм. Заказ № 0390
Печать ризография. Усл. изд. лист 0,86. Тираж 80 экз.
Санкт-Петербург, ул. Розенштейна, д. 21, офис 789
тел. (812) 313-95-76