
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 54.05:542:547.315.2:504.064.043:620.9

**Новый экологичный и энергосберегающий метод
одностадийного синтеза изопрена**

К. Е. БУРКИН, Р. А. АХМЕДЬЯНОВА

*Казанский государственный технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, Казань 420015 (Россия)**E-mail: izopren_russkij@mail.ru*

(Поступила 18.02.11; после доработки 12.04.11)

Аннотация

Установлена возможность одностадийного синтеза изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола в присутствии кислого гетерогенного катализатора – сильнокислотной макропористой катионообменной смолы. Методом газожидкостной хроматографии определен состав реакционной массы. Наряду с изопреном обнаружены непрореагировавший триметилкарбинол, изобутилен и побочные продукты – ненасыщенные изоамиленовые спирты и 4,4-диметилдиоксан-1,3 – предшественники изопрена, при разложении которых возможно образование дополнительного количества изопрена. Подобраны оптимальные условия проведения процесса, при которых степень конверсии триоксана достигает 99 %, селективность процесса по изопрену – 65 %, выход изопрена на превращенный триоксан – 64 %. По сравнению с существующими двустадийными методами синтеза изопрена из водного раствора формальдегида и изобутилена предложенный метод позволяет существенно снизить энергопотребление и сократить объемы сточных вод благодаря “мягким” технологическим условиям процесса.

Ключевые слова: изопрен, триметилкарбинол, 1,3,5-триоксан, катионообменная смола, изобутилен, формальдегид, энергосбережение

ВВЕДЕНИЕ

За последние два десятилетия мировая потребность в изопрене возросла до такой степени, что он стал одним из важнейших экспортных товаров российской нефтехимии, стоимость которого значительно превышает стоимость готового изопренового каучука. Это обусловлено несколькими факторами, и главный из них – появление на мировом рынке новых марок синтетических каучуков, для получения которых в основном используется изопрен [1].

В настоящее время на территории России изопрен в промышленных масштабах преиму-

щественно получают двухстадийным синтезом из изобутилена или триметилкарбинола и 37–40 % водного раствора формальдегида – формалина (так называемый диоксанный метод, применяемый на ООО “Тольяттикаучук”, и метод “прямого” синтеза изопрена, реализованный на ОАО “Нижнекамскнефтехим” [2–11]). Использование формалина обусловлено сложностью хранения и транспортировки высококонцентрированного формальдегида. В то же время при использовании формалина в системе образуется большое количество “балластовой” воды, непосредственно участвующей в образовании побочных продуктов. Как следствие, возникает необходимость концентрировать раз-

бавленные растворы формальдегида, а это повышает энергоемкость процесса и становится причиной образования большого количества сточных вод.

Реализация синтеза изопрена в системе, состоящей из двух фаз, требует эффективного и равномерного перемешивания реакционной массы, что также способствует увеличению энергоемкости процесса, появлению большого количества побочных продуктов и, как следствие, повышению себестоимости изопрена.

В этой связи важный научный интерес представляет поиск новых эффективных методов синтеза изопрена, в том числе, с использованием в качестве исходного реагента безводного формальдегида или его производных. Одним из таких реагентов может стать 1,3,5-триоксан – циклический тример формальдегида, который ранее для данного синтеза не применялся.

В существующих методах получения изопрена в качестве катализаторов чаще всего применяются жидкие органические (щавелевая, оксиэтилидендифосфоновая) и неорганические (ортофосфорная, серная) кислоты. На предприятии “Тольяттикаучук” на второй стадии синтеза при расщеплении 4,4-диметилдиоксана-1,3 до изопрена используются твердые кислотные (кальцийфосфатные или кальцийборфосфатные) катализаторы [2].

К недостаткам жидких кислотных катализаторов относятся их высокая коррозионная активность (в особенности серная кислота) и необходимость нейтрализовать катализатор после завершения процесса синтеза, что приводит к повышению себестоимости изопрена за счет применения оборудования из специальных легированных сплавов и образованию большого объема сточных вод. В то же время данный вид катализаторов отличается сравнительно низкой стоимостью и простотой в применении.

Кальцийфосфатные и кальцийборфосфатные катализаторы имеют низкую селективность разложения диметилдиоксана, высокую рабочую температуру (более 300 °С) и короткий период каталитической активности. Они требуют большого расхода водяного пара в качестве разбавителя реакционной массы и на рекуперацию катализатора, что повышает энергоемкость процесса синтеза и способствует образованию в больших объемах сточных вод и рецикловых потоков [2, 12].

Для исключения всех указанных недостатков в качестве катализатора в новом методе синтеза предлагается использовать сильнокислотную макропористую катионообменную смолу марки “Гранион Д 001”, характеризующуюся высокими показателями ионной обменной емкости, износостойкости и прочности при набухании и имеющую ряд преимуществ как перед гомогенными, так и перед другими гетерогенными кислотными катализаторами.

К основным преимуществам ее использования можно отнести низкую коррозионную агрессивность смолы по отношению к оборудованию, отсутствие необходимости проводить нейтрализацию катализатора после завершения синтеза, низкую температуру проявления максимальной активности и возможность многократного использования катионообменной смолы без значительного снижения ее катализирующей активности [13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов данного метода синтеза изопрена используются следующие вещества:

1. 1,3,5-Триоксан – циклический безводный тример формальдегида. Содержание чистого вещества 99.5 мас. %, $T_{пл} = 61-62\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$. Бесцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется, растворяется в воде, спиртах, кетонах, органических кислотах, эфирах, ароматических углеводородах, легко разлагается до формальдегида в кислой среде.

2. Триметилкарбинол – третичный бутиловый спирт (ТУ 6-09-4297-76). Содержание основного вещества 88 мас. %, $T_{пл} = 25.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 82.9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 0.805\text{ г/см}^3$, $n_D = 1.3954$. Бесцветная жидкость, неограниченно растворяется в воде, образуя с ней азеотропную смесь, хорошо растворяется в органических растворителях. При нагревании в кислой среде до 110 °С и более распадается до изобутилена и воды.

3. Катионит марки “Гранион Д 001” – сильнокислотный макропористый катионит индустриального и пищевого классов на основе сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола. Обладает высокой химической и термической стойкостью, высокой механической прочностью и низкой чувствитель-

ностью к высокомолекулярным органическим загрязнениям, сохраняет высокие значения обменной емкости в широком интервале значений рН среды. Полная статическая обменная емкость равна 5.0 мг-экв/г, содержание влаги составляет 50–55 %, максимальная температура использования – 120 °С.

Синтез изопрена осуществляется в реакторе-автоклаве, представляющем собой металлический сосуд вместимостью 300 см³, снабженный рубашкой, устройством для отбора проб, манометром и мешалкой. В качестве теплоносителя используется триэтиленгликоль. Объем реакционной массы составляет 100–200 см³.

Для изучения зависимости выхода изопрена в ходе исследований молярные соотношения триоксан : триметилкарбинол варьировали от 1 : 4.5 до 1 : 18, количество катионообменной смолы – от 2.5 до 20 мас. % [15].

В начале синтеза в реактор загружаются рассчитанные количества 1,3,5-триоксана, триметилкарбинола и катализатора (катионообменной смолы). Далее автоклав герметично закрывают, включают термостат для подачи теплоносителя с заранее установленной температурой и перемешивающее устройство. За начало реакции принимают момент достижения реакционной смесью температуры, отличающейся от заданного значения (120 °С) не более чем на 1 °С. Время реакции составляет 150 мин.

В ходе реакции через определенные интервалы времени отбираются пробы объемом до 0.5 мл для анализа. По окончании синтеза перемешивающее устройство отключается, в рубашку автоклава на 20–30 мин подается холодная вода для охлаждения реакционной массы до 10–15 °С. Далее реакционную массу выгружают в колбу с пришлифованной крышкой, которая охлаждается в воде со льдом.

Анализ продуктов реакции проводится на хроматографе “КристалЛюкс 4000М” с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

Методика газохроматографического анализа

Анализ состава реакционной смеси проводится в следующих условиях: жидкая фаза – тетрабутират пентаэритрита в количестве 15 % от массы твердого носителя; твердый носитель – диатомитовый кирпич, газ-носи-

тель – гелий, длина колонки – 100 м, диаметр колонки – 0.3 мм. Режим работы хроматографа: температура испарителя 250 °С, температура детектора 270 °С, температура колонок 40 °С, скорость газа-носителя 20 см³/мин, объем вводимой пробы 0.5 мкл.

Расчет хроматограммы и идентификация продуктов реакции осуществляются автоматически с помощью компьютерной программы NetChrom v2.1 методом внутренней нормализации.

Определение содержания свободного формальдегида и непрореагировавшего триоксана осуществляется методом оксимирования.

Методика титриметрического определения формальдегида (метод оксимирования)

В две конические колбы с притертыми пробками вместимостью по 250 мл наливают по 50 мл раствора 0.5 М солянокислого гидроксил-амина, прибавляют шесть капель индикатора бромфенолового синего и нейтрализуют раствором 0.2 М NaOH до появления серовато-синей окраски. К приготовленным нейтральным оксимирующим растворам прибавляют навески исследуемого вещества по 0.3–0.5 г. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью 0.0001 г, перемешивают содержимое колб и оставляют на 30 мин. Далее оттитровывают выделившуюся соляную кислоту раствором 0.2 М NaOH до появления устойчивой серовато-синей окраски, которую сравнивают с окраской эталонного раствора. Эталонный раствор: 20 мл дистиллированной воды и 50 мл раствора 0.5 М солянокислого гидроксил-амина, шесть капель индикатора, нейтрализованного раствором 0.2 М NaOH до появления серовато-синей окраски (холостой опыт).

Содержание карбонильных групп в смеси X вычисляют по формуле

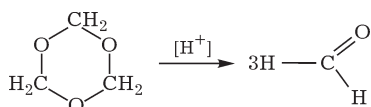
$$X = (a - b)0.0056 \cdot 100K/g$$

где a , b – объемы раствора 0.2 М NaOH, затраченные на титрование навески исследуемой смеси и нейтрализацию оксимирующего раствора соответственно, мл; 0.0056 – количество карбонильных групп, соответствующее 1 мл раствора 0.2 М NaOH, г; K – поправка на раствор 0.2 М NaOH; g – навеска анализируемого вещества, г [16].

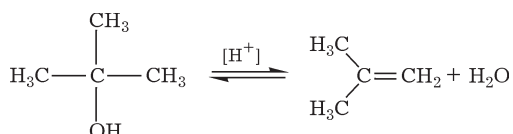
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании анализа возможных вариантов получения изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола, а также состава продуктов предложен следующий механизм реакции.

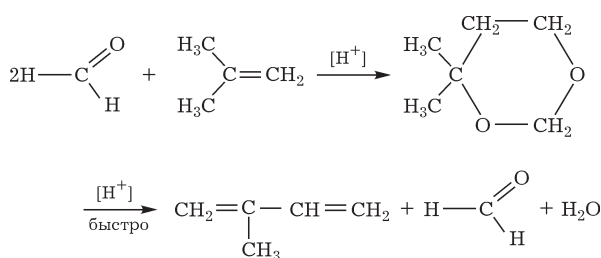
1. Дециклизация триоксана в кислой среде до мономерного формальдегида:



2. Дегидратация триметилкарбинола на кислотном катализаторе при температуре около 120 °С до изобутилена:



3. Взаимодействие изобутилена с формальдегидом по реакции Принса в присутствии катионообменной смолы с образованием 4,4-диметилдиоксана-1,3, распадающегося в условиях реакции до изопрена:



По данным хроматографических исследований, взаимодействие изобутилена и формальдегида сразу же приводит к появлению в реакционной массе изопрена наряду с его предшественником – 4,4-диметилдиоксаном-1,3. Это свидетельствует о том, что образование диметилдиоксана и его распад до изопрена происходят почти одновременно. Синтез протекает в одну технологическую стадию.

Анализ состава продуктов реакции по истечении времени синтеза методом газожидкостной хроматографии показывает, что наряду с изопреном в реакционной массе содержатся непрореагировавший триметилкарбинол, изобутилен и побочные продукты – ненасыщенные изоамиленовые спирты и 4,4-диметилдиоксан-1,3 – предшественники изопрена, при

разложении которых возможно образование дополнительного количества изопрена.

Проведение синтеза при температуре 120 °С – максимальной рабочей температуре большинства промышленных катионообменных смол [13, 14] и оптимальной температуре разложения триметилкарбинола до изобутилена и реакции последнего с образовавшимся формальдегидом – существенно снижает энергозатраты производства изопрена по сравнению с существующим двустадийным методом синтеза изопрена из водного раствора формальдегида и изобутилена.

Благодаря использованию катионита в качестве катализатора синтеза изопрена, реакция протекает в одну технологическую стадию, что подтверждается данными хроматографических исследований. В связи с этим применение катионита, в отличие от используемых в настоящее время гомогенных и гетерогенных катализаторов синтеза изопрена, позволяет снизить энергоемкость технологии, а следовательно, и себестоимость производимого изопрена.

Известно [15], что выход изопрена при его синтезе из триоксана и триметилкарбинола зависит от молярного соотношения реагентов и от концентрации катионообменной смолы (рис. 1, 2).

Исходя из этих данных, в качестве оптимальных условий синтеза изопрена, обеспечивающих его выход 64 % при селективности по триоксану 65 % и степени конверсии триоксана 99 %, выбраны следующие: $T = 120$ °С, молярное соотношение триоксан : три-

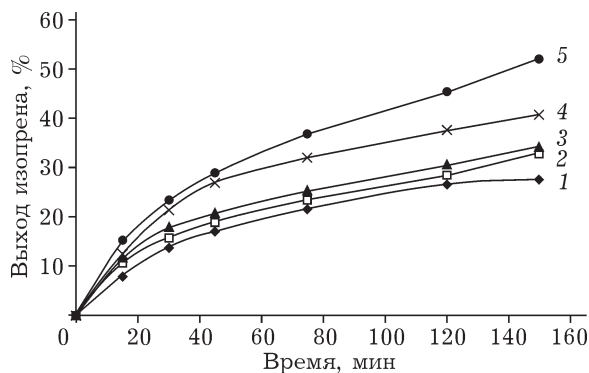


Рис. 1. Зависимость выхода изопрена от времени реакции при различном молярном соотношении триоксан/триметилкарбинол: 1 : 4,5 (1), 1 : 6 (2), 1 : 9 (3), 1 : 15 (4), 1 : 18 (5). $T = 120$ °С, массовая доля катализатора "Грацион Д 001" 5 %.

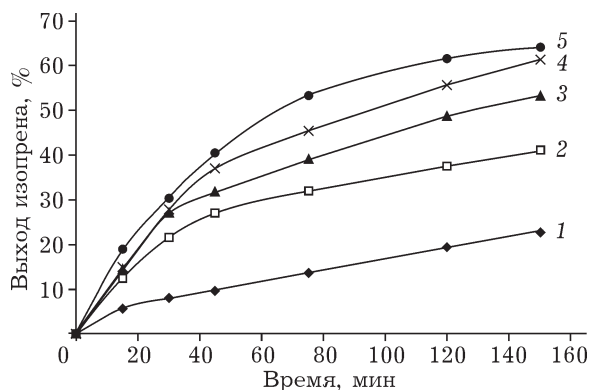


Рис. 2. Зависимость выхода изопрена от времени реакции в присутствии катализатора “Гранион Д 001” ($T = 120^\circ\text{C}$, молярное соотношение триоксан : триметилкарбинол = 1 : 15). Массовая доля “Гранион Д 001”, %: 2.5 (1), 5.0 (2), 7.5 (3), 10 (4), 15 (5).

метилкарбинол = 1 : 18 (в перерасчете на формальдегид 1 : 6), массовая доля катализатора 15 %, $\tau = 150$ мин.

Применение триоксана вместо 37–40 % водного раствора формальдегида (формалина) и катионообменной смолы в качестве гетерогенного катализатора позволяет сократить количество вводимой в реакционную массу “балластовой” воды и существенно уменьшить объем сточных вод.

Таким образом, разработанный нами новый метод синтеза позволяет получать изопрен в одну технологическую стадию с меньшими затратами энергии и снижением негативного воздействия на окружающую среду.

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность одностадийного синтеза изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола в присутствии кислого гетерогенного катализатора — катионообменной смолы.

2. Определен состав реакционной массы методом газожидкостной хроматографии.

3. Подобраны оптимальные условия проведения синтеза изопрена.

4. Уменьшены объемы сточных вод за счет применения 1,3,5-триоксана вместо водного раствора формальдегида и катионообменной смолы в качестве гетерогенного катализатора.

5. Благодаря проведению синтеза изопрена в одну технологическую стадию при умеренных условиях значительно снижено энергопотребление по сравнению с двухстадийным методом.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. ГК № 14.740.11.0383.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Сазыкин В. В. // Хим. журн. 2005. № 22. С. 24–27.
- 2 Платэ Н. А., Сливинский Е. В. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. пособие. М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002. 696 с.
- 3 Пат. 2002104629 РФ, 2003.
- 4 Пат. 2339605 РФ, 2008.
- 5 Пат. 2332394 РФ, 2008.
- 6 Пат. 2330009 РФ, 2008.
- 7 Пат. 2255929 РФ, 2005.
- 8 Пат. 2255928 РФ, 2005.
- 9 Пат. 97113337 РФ, 1999.
- 10 Пат. 2280022 РФ, 2006.
- 11 Пат. 2304135 РФ, 2007.
- 12 Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. Л.: Химия, 1973. 296 с.
- 13 Иониты в химической технологии / под ред. Б. П. Никольского, П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
- 14 Рябчиков Д. И., Цитович И. К. Ионообменные смолы и их применение М.: Изд-во АН СССР, 1962. 186 с.
- 15 Буркин К. Е., Ахмедьянова Р. А. // Тез. докл. Регион. фестиваля студенческой молодежи Чувашского гос. ун-та им. И. Н. Ульянова “Человек. Гражданин. Ученый”. Чебоксары, 2010. С. 221
- 16 Ахмедьянова Р. А., Рахматуллина А. П., Романова Н. В. Технология нефтехимического синтеза: лабораторный практикум. Казань: КХТИ, 2006. 92 с.