



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006115196/04, 02.05.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.05.2006

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2007

(45) Опубликовано: 27.07.2008 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2116286 C1, 27.07.1998. RU 2202530
C2, 20.04.2003. RU 2167138 C2, 20.05.2001. GB
857135 A, 29.12.1960.

Адрес для переписки:

404102, Волгоградская обл., г. Волжский-2,
а/я 673, В.Ф.Богатыреву

(72) Автор(ы):

Богатырев Владимир Федорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

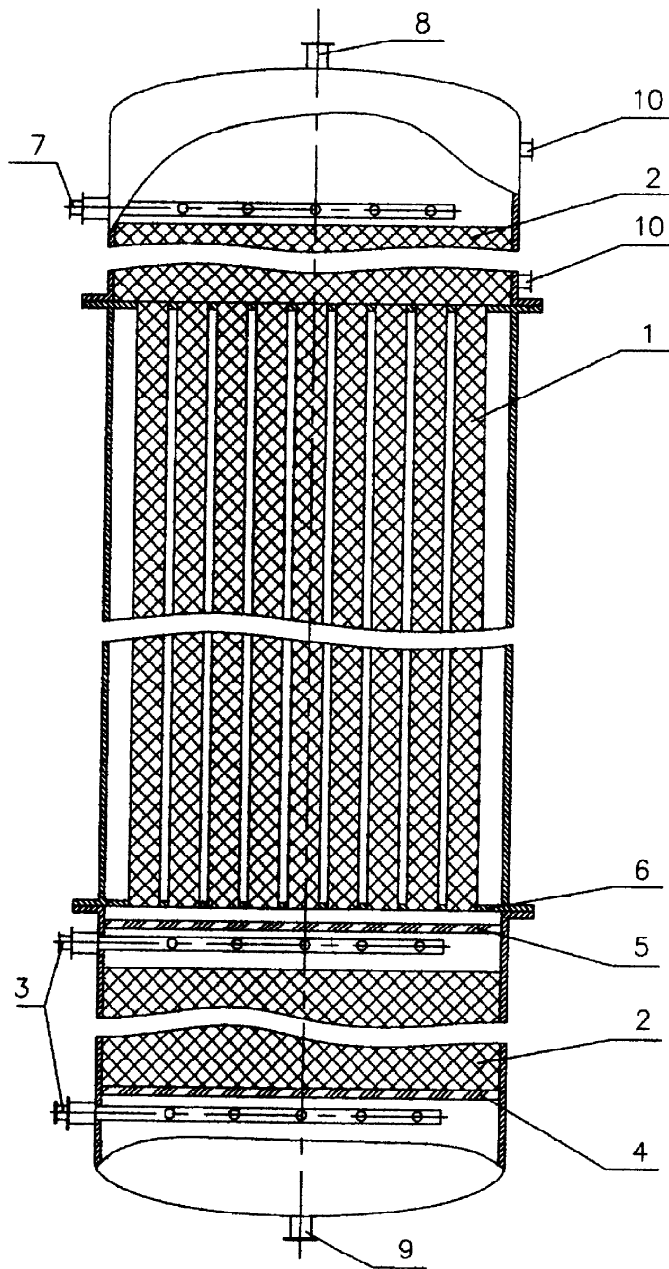
Богатырев Владимир Федорович (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения
изопрена. Способ включает жидкофазное
взаимодействие формальдегида с изобутиленом в
циркулирующей водной среде в присутствии
кислотного катализатора в две ступени, с
использованием во 2-й ступени циркулирующего
инертного органического растворителя для

выделения изопрена. При этом процесс в обеих
ступенях проводят в противоточных реакторах.
Использование в процессе
изобутиленсодержащего сырья расширяет
сырьевую базу и улучшает показатели
эффективности способа. Способ позволяет
получить изопрен с массовой чистотой более 99%.
9 з.п. ф-лы, 2 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 11/18 (2006.01)*C07C 2/86* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006115196/04, 02.05.2006**(24) Effective date for property rights: **02.05.2006**(43) Application published: **20.11.2007**(45) Date of publication: **27.07.2008 Bull. 21**

Mail address:

**404102, Volgogradskaja obl., g. Volzhskij-2,
a/ja 673, V.F.Bogatyrevu**

(72) Inventor(s):

Bogatyrev Vladimir Fedorovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Bogatyrev Vladimir Fedorovich (RU)**(54) METHOD OF OBTAINING ISOPRENE**

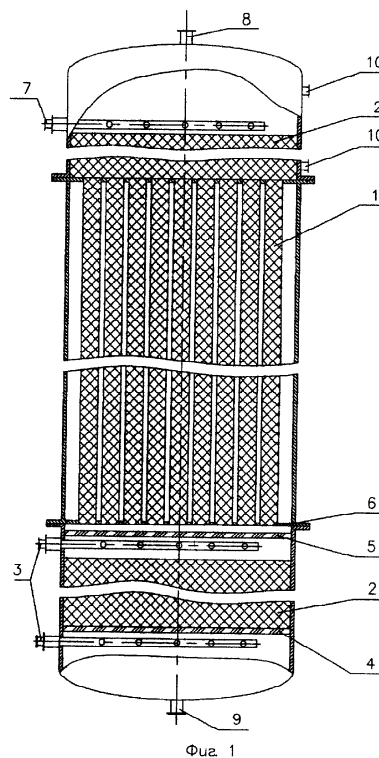
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the method of obtaining isoprene. This method includes liquid-phase interaction of formaldehyde with isobutylene in the circulating aqueous medium in the presence of an acidic catalyst in two steps, with the use of the circulating inert organic solvent for the isolation of isoprene. This process in, both steps, is carried out in countercurrent reactors. Use in the process isobutylene containing raw material enlarges the raw material base and improves the parameters of the efficiency of the method.

EFFECT: obtaining isoprene with mass pureness of more than 99%.

10 cl, 2 dwg



1. Область техники, к которой относится изобретение.

Изобретение относится к нефтехимической отрасли промышленности.

2. Уровень техники.

Прототипом изобретения СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА является способ,

5 описанный в патенте RU 2116286. Способ заключается в жидкофазном двухступенчатом взаимодействии формальдегида с изобутиленом или со смесями изобутилена с третбутиловым спиртом (ТБС) и/или метилтретбутиловым эфиром (МТБЭ) в водной среде в присутствии кислотного катализатора, в качестве которого используют фосфорную кислоту. В первой ступени получают смесь основных промежуточных продуктов:
10 метилбутандиол (МБД), диметилдиоксан (ДМД). Во вторую ступень процесса для выделения получаемого изопрена вводят инертный органический растворитель, в качестве которого используют углеводороды или смесь углеводородов с температурой кипения в интервале 70-90°C. Концентрацию формальдегида в расчете на суммарный поток, подаваемый на первую ступень, поддерживают на уровне 2-10 мас.%. Общее количество
15 изобутилена, подаваемого на обе ступени, составляет 1,5-5 молей в расчете на 1 моль исходного формальдегида. Из него по вариантам: 40-99% подают на первую ступень или весь изобутилен подают на первую ступень с таким расчетом, чтобы его превращение составило 40-99%, и непревращенный изобутилен подают затем на вторую ступень. Общее количество ТБС и/или МТБЭ, подаваемых на первую и/или вторую ступени процесса,
20 составляет 0,5-3 моля в расчете на 1 моль исходного формальдегида. Концентрацию фосфорной кислоты в расчете на суммарный поток, подаваемый на первую ступень, поддерживают на уровне 5-50%. Инертный органический растворитель вводят в количестве 0,2-3 мас. частей в расчете на 1 мас. часть воды. Процесс проводят при температурах: на первой ступени 30-90°C, на второй - 110-145°C и общем давлении 10-40 атм. Реагенты в
25 реакторы первой и второй ступеней подают прямотоком через смесители роторного и/или статического типа.

Реакционную смесь после второй ступени разделяют отстаиванием при температуре 50-90°C на масляный слой, содержащий целевой продукт, и водный слой. Водный слой,
30 содержащий фосфорную кислоту, упаривают при остаточном давлении 5-100 мм рт.ст. и перед рециркуляцией на первую ступень процесса смешивают с исходным водным раствором формальдегида. Масляный слой после промывки водой разделяют ректификацией с выделением изобутилена и изопрена, а 0,1-0,9 мас.ч. остатка рециркулируют на вторую ступень процесса.

Недостатком описанного прототипа является низкая эффективность проведения
35 процесса в прямоточных реакторах, вынуждающая использовать концентрированные продукты переработки изобутиленосодержащего сырья (изобутилен, ТБС, МТБЭ), что ухудшает технико-экономические показатели процесса.

3. Раскрытие изобретения.

Заявляемое изобретение направлено на интенсификацию реакционных процессов.

40 Техническим результатом изобретения является возможность использования в процессе изобутиленосодержащего сырья, что расширяет сырьевую базу и улучшает показатели эффективности способа.

Сущность изобретения заключается в том, что двухступенчатый процесс получения изопрена жидкофазным взаимодействием изобутилена с формальдегидом в водной среде
45 в присутствии кислотного катализатора и вводом во вторую ступень инертного органического растворителя предлагается проводить в противоточной реакторной системе.

Существенным отличительным признаком изобретения является применение противоточных реакторов для проведения реакционных процессов. Противоточное ведение
50 реакционных процессов позволяет рациональным образом использовать кинетику проходящих в каждой ступени процессов, что дает возможность применить изобутиленосодержащее сырье, расширить сырьевую базу и улучшить показатели эффективности способа.

Для реализации заявляемого способа получения изопрена изобретением

предусматривается:

- В качестве реакторов в первой ступени использовать адиабатический противоточный жидкофазный колонный реактор или изотермический противоточный жидкофазный кожухотрубчатый реактор колонного типа, а во второй ступени только изотермический

5 противоточный жидкофазный кожухотрубчатый реактор колонного типа.

- В качестве кислотного катализатора применить фосфорную кислоту.

- Для обеспечения эффективного контакта фаз в реакторах преимущественно использовать регулярную СПИРАЛЬНУЮ НАСАДКУ ДЛЯ ТЕПЛОМАСООБМЕННЫХ И СОВМЕЩЕННЫХ С НИМИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (патент RU 2289473 C2, дата

10 подачи 24.05.2004).

- В качестве сырья использовать изобутиленсодержащие фракции дегидрирования изобутана, каталитического крекинга или пиролиза нефтяных фракций или их смеси.

- Масляный слой, выходящий с верха реактора 1-й ступени, в стадии выделения промежуточных продуктов последовательно отмыть от кислоты в колонне водной промывки

15 и разделить ректификацией с выводом углеводородной фракции (изобутановой или бутиленовой в зависимости от происхождения используемого изобутиленсодержащего сырья), очищенной от загрязняющих компонентов смеси промежуточных продуктов и рециркулирующей в реактор изобутиленовой фракции.

- Насыщенный растворитель, выходящий с верха реактора 2-й ступени, в стадии выделения изопрена последовательно отмыть от кислоты в колонне водной промывки и

20 разделить ректификацией с выделением изобутилена, изопрена, обедненного растворителя и высококипящих побочных продуктов (ВПП).

- Изобутилен из стадии выделения изопрена частично рециркулировать под нижнюю распределительную тарелку адиабатической зоны в кубовой части реактора 2-й ступени, а

25 балансый избыток вывести в качестве квалифицированного продукта.

- Смесь промежуточных продуктов от стадии выделения промежуточных продуктов вместе с обедненным растворителем из стадии выделения изопрена подать под верхнюю

распределительную тарелку, установленную под нижней трубной решеткой изотермической зоны реактора 2-й ступени.

30 - Часть разбавленного раствора кислоты из куба реактора 1-й ступени вместе с водными фазами промывок стадий выделения промежуточных продуктов и выделения изопрена, а также с подпиткой укрепленной кислотой от выпарной установки подать наверх реактора 2-й ступени.

- Разбавленные растворы кислоты из куба реактора 2-й ступени вместе с остатком из

35 куба реактора 1-й ступени подать на укрепление в выпарную установку.

- Из дистиллята выпарной установки в узле очистки стока ректификацией отогнать органические продукты для утилизации.

4. Краткое описание чертежей.

Фиг.1 - эскиз изотермического реактора, фиг.2 - процессуальная схема способа.

40 5. Осуществление изобретения.

Рассматриваемый процесс, химическое взаимодействие и деструкция реагентов в котором проходят в сплошной водной фазе, включает важную составляющую - транспорт малорастворимых реагентов углеводородной фазы в водную фазу и вывод из нее в

45 межфазный транспорт решается применением схемы противоточной экстракции [1, стр.445-449], которая позволяет использовать изобутиленсодержащее сырье [2, стр.47].

Обе ступени процесса проходят с термическими проявлениями: в 1-й ступени экзотермическим, во 2-й - эндотермическим. Поэтому для проведения процесса в наиболее благоприятных температурных условиях, минимизирующих выход побочных продуктов,

50 предусматривается изотермическая конструкция реакторов. В 1-й ступени допустимо применить менее сложный адиабатический противоточный жидкофазный колонный реактор, что позволяет использовать часть тепла экзотермической реакции, выводимой в основном с водной фазой во 2-ю ступень и в выпарную установку.

Аналогом противоточного изотермического реактора является описанный в [2, стр.47] промышленный изотермический реактор синтеза ДМД, конструкция которого основана на принципе распылительной колонны. В процессе используется изобутанизобутиленовая фракция. Недостатком конструкции этого реактора является большой проскок изобутилена (свыше 20% в возвратной фракции) как результат быстрой коалесценции полидисперсной «пыли». Быстрое и значительное уменьшение поверхности контактирования соответственно снизило скорость экстракции изобутилена в водную фазу.

Так как процессы в обеих ступенях определяются кинетической областью, не следует добиваться тонкой дисперсии органической фазы. Достаточно обеспечить поддержание дисперсии во всем реакционном объеме в гравитационных условиях с применением тарельчатых устройств или регулярной насадки.

Для этого изобретение предусматривает использовать в качестве диспергирующего устройства в реакторах преимущественно регулярную СПИРАЛЬНУЮ НАСАДКУ ДЛЯ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ И СОВМЕЩЕННЫХ С НИМИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

Преимущества этой насадки в наибольшем свободном сечении, низкой удерживающей способности и возможности конструкторской оптимизации ее для процессов подбором геометрических характеристик и структуры поверхности.

Противоточное ведение реакционных процессов в реакторах со спиральной насадкой позволяет рациональным образом использовать кинетику проходящих в каждой ступени процессов, что дает возможность применением изобутиленосодержащего сырья расширить сырьевую базу и улучшить показатели эффективности способа.

На фиг.1 представлен эскиз изотермического противоточного жидкофазного кожухотрубчатого реактора колонного типа.

В трубное пространство 1 и в адиабатические зоны 2 устанавливается спиральная насадка в виде слоевых пакетов.

Ввод диспергируемых фаз выполняется при помощи трубчатых распределителей 3 (для реактора 1-й ступени верхний распределитель не требуется), над которыми размещаются ситчатые распределители 4 и 5. Ситчатый распределитель 4 может служить для установки на него пакетов спиральной насадки нижней адиабатической зоны. В ситчатом распределителе 5 для распределения диспергируемой фазы по трубам отверстия локализируются напротив каждой трубы, а патрубки сплошной фазы (не показано) размещены равномерно по площади между осями труб. Ситчатый распределитель 5 отстоит от трубной решетки 6 на расстоянии, исключающем возможность недопустимого отклонения струй дисперсной фазы потоком сплошной фазы. В ситчатом распределителе 4 отверстия и сливные патрубки размещаются равномерно по площади.

Устройство верхней и нижней адиабатических зон 2 значительно уменьшает металлоемкость реактора за счет возможности уменьшения длины трубного пучка при допустимом температурном эффекте до 10°C. Кроме того, нижние адиабатические зоны обеспечивают минимальный проскок формалина и промежуточных продуктов с разбавленными растворами кислоты, идущими на укрепление в выпарную установку.

Над верхней адиабатической зоной 2 размещен трубчатый распределитель сплошной фазы 7. Верхний штуцер 8 и нижний 9 служат соответственно для вывода масляного и водного слоев, а штуцеры 10 - для определения уровня раздела фаз в отстойной зоне реактора. Для ввода и вывода тепло- и хладагентов в межтрубное пространство реактора предусматриваются соответствующие штуцера (не показано).

На фиг.2 представлена процессуальная схема способа получения изопрена.

Изобутилен в составе изобутиленосодержащих фракций дегидрирования изобутана, каталитического крекинга или пиролиза нефтяных фракций (или их смесей) по линии 11 вместе с рецикловой изобутиленовой фракцией от стадии выделения промежуточных продуктов по линии 12 подают в нижний трубчатый распределитель 3 реактора 1-й ступени процесса (или под насадку адиабатического реактора).

Формалин технический, поступающий по линии 13, объединяют с укрепленной кислотой, поступающей по линии 14 от выпарной установки, и подают вверх реактора через

трубчатый распределитель 7 (или на насадку адиабатического реактора).

Молярный расход изобутилена в составе изобутиленсодержащей фракции к изопрену поддерживают в пределах 1,2÷1,4:1, а молярное соотношение изобутилен: формалин соответственно 0,8÷1,2:1. Концентрацию кислоты на входе в реактор поддерживают на уровне 15÷40%, а расход 3÷8 тн/тн изопрена. Температуру сплошной водной фазы в реакторе 50÷80°C поддерживают подачей хладагента в межтрубное пространство изотермического реактора (или температурой входящих потоков в адиабатический реактор). Давление в системе поддерживают на уровне, соответствующем гарантированному содержанию реакционной среды в жидкой фазе.

Масляный слой, выходящий по линии 15 с верха реактора 1-й ступени, в стадии выделения промежуточных продуктов последовательно отмывают от кислоты в колонне водной промывки и разделяют ректификацией с выводом углеводородных фракций (изобутановой или бутиленовой в зависимости от происхождения используемого изобутиленсодержащего сырья), смеси промежуточных продуктов и рецикловой изобутиленовой фракции. Выделение и очистка промежуточных продуктов после 1-й ступени от загрязняющих компонентов (метилалая, метанола, метилтретбутилового эфира и других) способствует получению изопрена массовой чистотой более 99%.

Возвратная углеводородная фракция по линии 16 направляется на дальнейшую переработку. Смесь промежуточных продуктов по линии 17 подается под верхнюю распределительную тарелку через верхний трубчатый распределитель 3 в кубовой части реактора 2-й ступени. Рецикловая изобутиленовая фракция по линии 12 подается в нижний трубчатый распределитель 3 реактора 1-й ступени (или под насадку адиабатического реактора). Водную фазу отмывки по линии 18 подают в реактор 2-й ступени.

Разбавленную кислоту из кубовой части реактора 1-й ступени процесса частично по линии 19 подают в верхнюю часть реактора 2-й ступени процесса через трубчатый распределитель 7. В этот же поток вводятся водные фазы отмывки от стадии выделения промежуточных продуктов по линии 18 и от стадии выделения изопрена по линии 20.

Концентрацию фосфорной кислоты 15-40% и расход 3-8 тн/тн изопрена в суммарном потоке 21 поддерживают подачей укрепленной фосфорной кислоты от выпарной установки по линии 22 с корректировкой балансового отвода водной фазы от реактора 1-й ступени по линии 23 в выпарную установку.

Под верхнюю распределительную тарелку кубовой части реактора 2-й ступени через трубчатый распределитель дисперсной фазы 3 направляют промежуточные продукты от стадии выделения промежуточных продуктов по линии 17 и циркуляционный поток обедненного растворителя от стадии выделения изопрена по линии 24. Расход обедненного растворителя поддерживают на уровне 4÷7 тн/тн изопрена. Под нижнюю распределительную тарелку этого реактора через трубчатый распределитель дисперсной фазы 3 подают циркуляционный изобутилен по линии 25 от стадии выделения изопрена. Расход циркуляционного изобутилена поддерживают в пределах 0,5÷1,5 тн/тн изопрена.

Изотермический процесс получения изопрена с экстракцией его растворителем проводят при температуре сплошной водной фазы 110÷125°C, что обеспечивается подачей теплоносителя в межтрубное пространство реактора.

Разбавленная кислота из куба реактора по линии 26 подается на укрепление фосфорной кислоты в выпарную установку.

Насыщенный растворитель (масляный слой) с верха реактора 2-й ступени направляется по линии 27 в стадию выделения изопрена, где последовательно отмывается водой в колонне водной промывки и в ректификационной системе разделяется с выделением изобутилена, изопрена, высококипящих побочных продуктов (ВПП) и обедненного растворителя.

Изобутилен частично подается в низ реактора 2-й ступени по линии 25, а остальная часть по линии 28 отводится в качестве квалифицированного продукта. Отвод изобутилена регулируется подачей формалина в систему.

Обедненный растворитель подается по линии 24 вместе с промежуточными продуктами

по линии 17 под верхнюю распределительную тарелку 5 реактора 2-й ступени.

Изопрен отправляется по линии 29 в качестве целевого продукта, а высококипящие побочные продукты (ВПП) отправляются по линии 30 на дальнейшую переработку.

5 Разбавленные растворы кислоты от кубов реакторов обеих ступеней по линиям 23 и 26 подают в выпарную установку, где при температуре $40\div 50^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении 50-100 мм рт.ст. кислоту укрепляют до $40\div 60\%$ -ной концентрации. Укрепленную кислоту по линии 31 разводят по реакторам.

10 Дистиллят выпарной установки по линии 32 подают в узел очистки стоков, где ректификацией отгоняют органические вещества, отводимые по линии 33 для дальнейшей переработки, а воду после нейтрализации щелочью отправляют в канализацию общезаводских стоков.

Источники информации

1. В.Б.Коган. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. Химия, 1977.
- 15 2. С.К.Огородников, Г.С.Идлис. Производство изопрена. Химия, 1973.

Формула изобретения

1. Способ получения изопрена, включающий жидкофазное взаимодействие формальдегида с изобутиленом в циркулирующей водной среде в присутствии кислотного катализатора в две ступени, с использованием во 2-й ступени циркулирующего инертного органического растворителя для выделения изопрена, отличающийся тем, что процесс в обеих ступенях проводят в противоточных реакторах.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве кислотного катализатора применяют фосфорную кислоту.

25 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве реакторов в первой ступени используют адиабатический противоточный жидкофазный колонный реактор или изотермический противоточный жидкофазный кожухотрубчатый реактор колонного типа, а во второй ступени только противоточный жидкофазный кожухотрубчатый реактор колонного типа.

30 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в реакторах преимущественно используют регулярную спиральную насадку для теплообменных и совмещенных с ним химических процессов.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве сырья используют изобутиленсодержащие фракции дегидрирования изобутана, каталитического крекинга или пиролиза нефтяных фракций или их смеси.

35 6. Способ по п.1, отличающийся тем, что проведение процесса в противоточных реакторах обеспечивается: в 1-й ступени подачей в низ реактора изобутиленсодержащей фракции и рециркулирующей со стадии выделения промежуточных продуктов изобутиленовой фракции и наверх реактора смеси кислотного катализатора с формалином с выводом масляного слоя с верха реактора и водной фазы из куба реактора, а во 2-й ступени - подачей наверх реактора кислотного катализатора, представляющего смесь, состоящую из части водной фазы из куба реактора 1-й ступени, водных фаз промывок стадий выделения промежуточных продуктов и выделения изопрена, а также с подпиткой укрепленной кислотой от выпарной установки, и подачей в низ реактора под верхнюю 40 распределительную тарелку, установленную под нижней трубной решеткой изотермической зоны реактора, обедненного растворителя из стадии выделения изопрена вместе со смесью промежуточных продуктов от стадии выделения промежуточных продуктов, а также подачей под нижнюю распределительную тарелку адиабатической зоны в кубовой части реактора рециркулирующей части изобутилена из стадии выделения изопрена, с выводом 45 насыщенного растворителя с верха реактора и водной фазы из куба реактора.

50 7. Способ по п.6, отличающийся тем, что масляный слой, выходящий с верха реактора 1-й ступени, в стадии выделения промежуточных продуктов последовательно отмывают от кислоты в колонне водной промывки и разделяют ректификацией с выводом

углеводородной фракции (изобутановой или бутиленовой в зависимости от происхождения используемого изобутиленосодержащего сырья), смеси промежуточных продуктов и рециркулирующей в реактор 1-й ступени изобутиленовой фракции.

5 8. Способ по п.6, отличающийся тем, что насыщенный растворитель, выходящий с верха реактора 2-й ступени, в стадии выделения изопрена последовательно отмывают от кислоты в колонне водной промывки и разделяют ректификацией с выделением изобутилена, балансовый избыток которого выводят в качестве квалифицированного продукта, изопрена, обедненного растворителя и высококипящих побочных продуктов.

10 9. Способ по п.6, отличающийся тем, что водную фазу, выходящую из куба реактора 2-й ступени вместе с остатком водной фазы из куба реактора 1-й ступени, подают на концентрирование фосфорной кислоты в выпарную установку.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что из дистиллята выпарной установки в узле очистки стока ректификацией отгоняют органические продукты для утилизации.

15

20

25

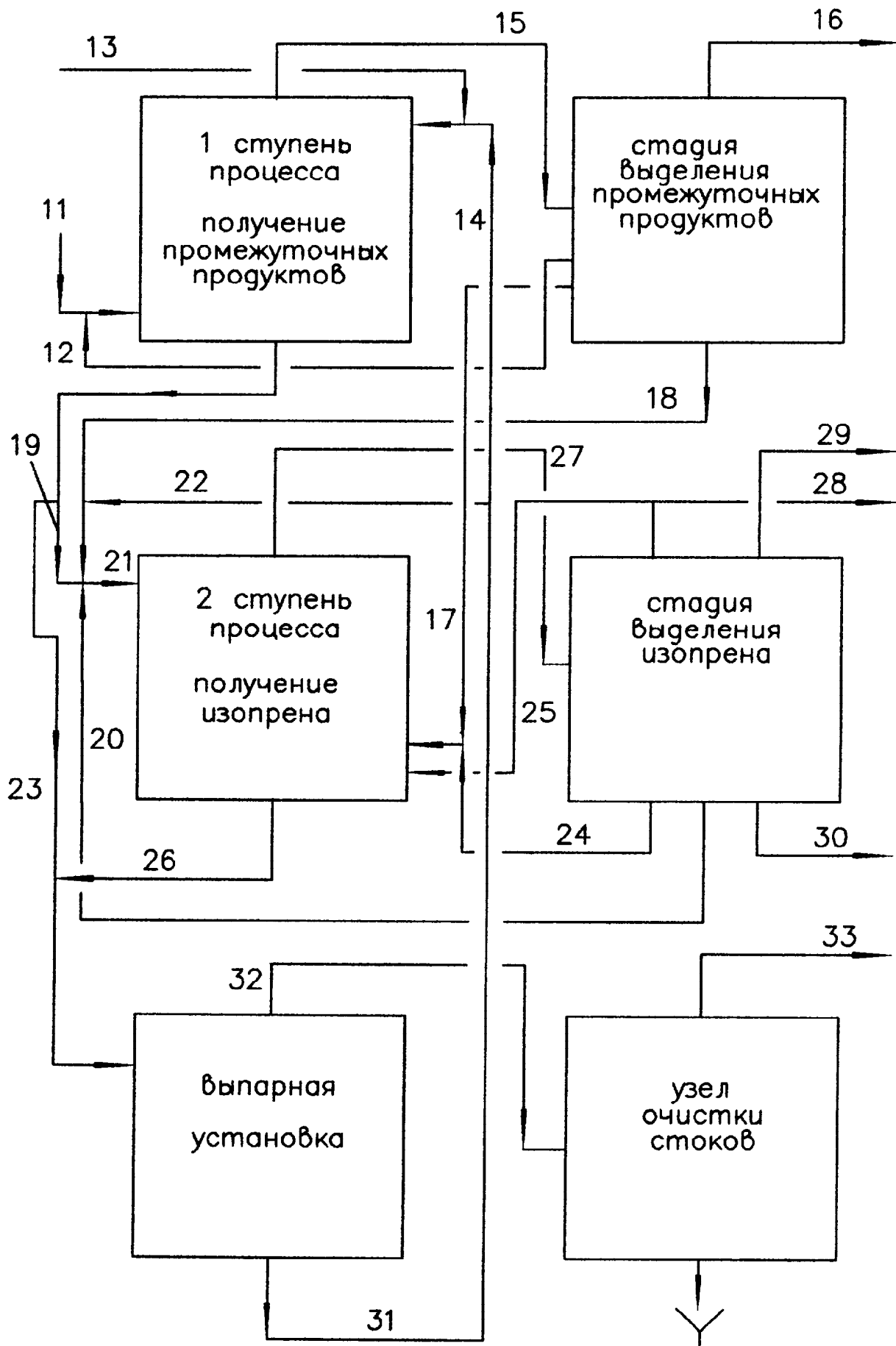
30

35

40

45

50



Фиг. 2