

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изопрен (3-метилбутадиен-1,3) используется в качестве мономера в производстве синтетического изопренового каучука, бутадиенового каучука, новых видов сополимерных каучуков и т.д. В России в промышленном масштабе изопрен получают – двухстадийным дегидрированием изопентана, взаимодействием изобутилена и формальдегида, а также переработкой пиролизной фракции углеводородов C_5 совместно с продуктами дегидрирования изопентана.

Двухстадийное дегидрирование изопентана из-за высокой энергоемкости считается морально устаревшим процессом, и основные перспективы развития связывают с производством изопрена из изобутилена и формальдегида.

В процессе синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида, последний используют в виде 37-40%-ного водного раствора – формалина, что приводит к появлению в системе большого количества воды, которая либо непосредственно участвует в образовании побочных продуктов, либо способствует протеканию реакций их образования. Кроме того, возникает проблема регенерации формальдегида из разбавленных водных растворов и образуется значительное количество загрязненных сточных вод. Все это влечет за собой увеличение энергоемкости процесса, появление большого количества побочных продуктов и, как следствие, повышение себестоимости изопрена.

В течение последних 40-лет ведутся работы по созданию новых методов (и технологий) получения изопрена, среди которых можно отметить окисление изопентана или изоамиленов, синтез изопрена через метилаль и другие. Однако в ближайшей перспективе по ряду причин эти методы вряд ли могут претендовать на практическую реализацию. Все достижения в этой области связаны с совершенствованием существующих технологий.

Несмотря на большое количество работ в области получения изопрена на протяжении прошлого столетия и успехов, достигнутых при реализации «одностадийного» синтеза изопрена на АО «НКНХ», существует ряд проблем, которые на данный момент не решены: большой выход высококипящих побочных продуктов на тонну изопрена, большая энергоемкость процесса, большое количество сточных вод.

Для обеспечения конкурентоспособности синтетического изопренового каучука на мировом рынке важнейшим фактором является снижение его себестоимости, которая на 70% определяется себестоимостью изопрена.

В этой связи актуальной является разработка нового метода синтеза изопрена – мономера с использованием изобутилена и формальдегида, отличающегося энергосбережением, экологичностью и меньшей себестоимостью. Одним из решений этой проблемы является использование в синтезе изопрена «безводного» источника формальдегида – 1,3-диоксолана, в основе получения которого лежит обратимая реакция взаимодействия формальдегида и этиленгликоля.

Цель работы. Разработка нового метода синтеза изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола в присутствии кислых катализаторов, установление закономерностей протекания реакций.

Научная новизна работы. Впервые осуществлен одностадийный синтез изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола в присутствии кислых катализаторов.

Проведено комплексное изучение процесса, показавшее, что выход изопрена и селективность процесса определяются природой и концентрацией катализатора, соотношением реагентов, температурой, концентрацией исходного триметилкарбинола.

Показано, что введение в реакционную массу синтеза изопрена инертного растворителя повышает селективность процесса по изопрену, за счет снижения доли побочных реакций олигомеризации и соолигомеризации.

Установлены кинетические закономерности взаимодействия 1,3-диоксолана с триметилкарбинолом в присутствии катионообменных смол, рассчитаны начальные скорости расходования формальдегида и энергия активации реакции.

Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии установлен состав реакционной массы, образующейся при взаимодействии 1,3-диоксолана и триметилкарбинола. Показано, что наряду с изопреном в процессе образуются его предшественники: 4-метилентетрагидро-пиран, 4-метил-2,3-дигидропиран, диметилдиоксан, метилизопропилкетон, амиленовые спирты, разложением которых можно увеличить общий выход изопрена.

Практическая значимость работы. Разработана энергосберегающая и экологичная одностадийная технология получения изопрена взаимодействием 1,3-диоксолана и триметилкарбинола. Определены оптимальные условия проведения синтеза изопрена, обеспечивающие максимальный выход изопрена – 92% при минимальном содержании смол в реакционной массе.

Установлено, что наличие в 1,3-диоксолане метилового спирта не более 5% и воды не более 3-8% не оказывает влияния на взаимодействие 1,3-диоксолана и триметилкарбинола. Показана возможность рецикла этиленгликоля, выделяемого из реакционной массы синтеза изопрена.

Предложена принципиальная блок-схема производства изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола, рассчитан материальный баланс синтеза изопрена, определены расходные коэффициенты, проведено экономическое сравнение разработанной технологии с существующими.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на XIII Международной конференции молодых ученых и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» 2009 (Казань), IV международной студенческой научно-практической конференции «Традиции, тенденции и перспективы в научных исследованиях» 2009 (Чистополь), Всероссийской молодежной конференции школы посвященной 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганиче-