



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву

(22) Заявлено 20.06.80 (21) 2986342/23-04

с присоединением заявки №

(23) Приоритет

Опубликовано 23.02.83. Бюллетень № 7

Дата опубликования описания 23.02.83

(11) 998455

(51) М. Кл.³

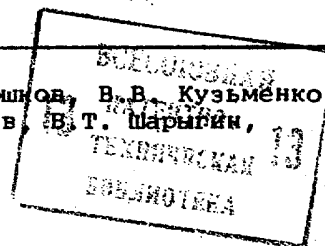
С 07 С 7/148

(53) УДК 66.067
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Б.А. Сараев, С.Ю. Павлов, В.А. Горшков, В.В. Кузьменко,
В.И. Пономаренко, А.А. Жаворонков, В.Т. Шарыгин,
В.Н. Чуркин и Б.Л. Ирхин

(71) Заявитель



(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Изобретение относится к очистке углеводородов от циклопентадиена (ЦПД) и может найти широкое применение в нефтехимии, например в промышленности синтетического каучука при производстве мономеров и растворителей для стереорегулярной полимеризации.

Известны способы очистки углеводородов от циклопентадиена путем их обработки химическими реагентами, например производными окиси этилена, этаноламинами или 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидином, в присутствии катализатора основного характера.

Эти способы позволяют добиться высокой степени очистки [1]-[3].

Однако указанные способы не реализуются в настоящее время в промышленности из-за дефицитности и высокой стоимости используемых реагентов, которые являются промежуточным сырьем для синтеза ряда важных народнохозяйственных продуктов.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ очистки углеводородов от циклопентадиена путем их обработки циклическим кетоном C_6-C_{12} , преимущест-

венно циклогексаном, в присутствии катализаторов основного характера.

Процесс обработки проводят при избытке циклического кетона в 10-2000 раз от количества циклопентадиена, содержащегося в очищаемом углеводороде. В качестве катализатора используют анионообменные смолы в OH^- -форме или твердые щелочи или их растворы в алифатических или циклических спиртах C_4-C_{12} при концентрации щелочи 0,5-5% от веса очищаемого углеводорода.

Очистку проводят предпочтительно при 40-100°C и времени контакта 0,1-4 ч при использовании анионообменной смолы и 0,1-2 ч при использовании твердой щелочи.

Очищенные углеводороды из реакционной массы выделяют ректификацией. Кубовый продукт ректификации возвращают в зону очистки. Способ технологичен, позволяет достичь высокой степени очистки по циклопентадиену (менее 0,00005%) [4].

Недостатками известного способа является высокий расход циклического кетона за счет реакций самоконденсации в присутствии катализаторов основного характера и высокий рас-

1

2

5

10

15

20

25

30

ход спиртов. Например, расход циклогексана составляет 10-15 кг на 1 т очищаемого изопрена, бутанола - 2-4 кг. Кроме того, используемые кетоны являются дефицитным и дорогостоящим сырьем. При масштабах производства изопрена 1 млн. т в год расход реагентов стоимостью 700 руб/т и 400 руб/т, соответственно, приводит к большим материальным затратам.

Цель изобретения - снижение материальных затрат за счет устранения указанных недостатков.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу очистки углеводородов от циклопентадиена путем их обработки 25-20000 вес.ч. реагента на 1 вес.ч. циклопентадиена при температуре от 20 до 100°C в присутствии твердой щелочи и/или ее раствора в алифатическом спирте с последующим отделением очищенных углеводородов ректификацией и рециклом кубового продукта ректификации в зону очистки, в качестве реагента используют фракции высококипящего побочного продукта с температурой начала кипения от 70 до 120°C, образующегося в процессе производства изопрена из изобутилена и формальдегида.

Кроме того, процесс обработки реагентом целесообразно вести в течение 1-2,5 ч.

Использование высококипящего побочного продукта (ВПП) в качестве реагента позволяет исключить потребность в дорогостоящем реагенте.

Выход ВПП при синтезе и разложении диметилдиоксана в производстве изопрена из изобутилена и формальдегида, составляет около 0,4 т на 1 т изопрена. ВПП на I стадии синтеза изопрена - синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) - состоит в основном из производных 4,4-диметилдиоксана-1,3 и высших спиртов. ВПП на II стадии синтеза изопрена - разложения ДМД - представляет собой в основном олигомеры изопрена.

ВПП одностадийного процесса получения изопрена из изобутилена и формальдегида является смесью ВПП I и II стадий синтеза изопрена.

ВПП в настоящее время не находит квалифицированного использования. Для очистки изопрена от циклопентадиена можно использовать как полностью фракции ВПП I и II стадий или их смеси, так и отдельные фракции, выделенные вакуумной дистилляцией из указанных фракций ВПП.

Дозировка ВПП в зависимости от содержания циклопентадиена (ЦПД) в очищаемом углеводороде составляет 0,05 - 25 вес.ч. на 100 вес.ч. очищаемого углеводорода, количество

спирта - 0,5 - 25 вес.ч. на 100 вес.ч. очищаемого углеводорода.

Пример 1. 100 г углеводородов, содержащих циклопентадиен, заливают в ампулу. Туда же загружают в заданных количествах реагент и калиевую щелочь. Ампулу герметично закрывают и помещают в термостат, где ее нагревают до заданной температуры при встряхивании. Затем ампулу охлаждают и ее содержимое переносят в куб отгонной колонны, имеющей эффективность 10 теоретических тарелок и работающей при атмосферном давлении. Очищенный углеводород отгоняют и анализируют на содержание ЦПД по химической методике с чувствительностью 0,00005 вес.% (0,5 ppm).

В табл. 1 даны результаты опытов по очистке изопрена при различных температурах. Время очистки 1,0 ч. В качестве реагента используют фракцию смешанного ВПП с I и II стадий производства изопрена из изобутилена и формальдегида с начальной т. кип. 80°C. Содержание ЦПД в исходном изопрене 0,08 вес.%. ВПП берут в количестве 10 г, что соответствует соотношению ЦПД:ВПП = 1:125, КОН - 5 г, бутанол - 5 г.

Таблица 1

Температура, °C	Остаточное содержание ЦПД, вес.%
30	0,0004
45	0,0001
60	Менее 0,00005
80	Менее 0,00005
100	Менее 0,00005

Пример 2. Методика проведения опыта аналогична методике примера 1. Очистке подвергают изопрен с содержанием ЦПД 0,09 вес.%. Температура очистки 60°C. В качестве реагента используют ВПП с температурой начала кипения 120°C. ВПП берут с I стадии процесса производства изопрена из изобутилена и формальдегида в количестве 10 г (соотношение ЦПД:ВПП = 1:111), КОН - в количестве 5 г, бутанол - 5 г. В табл. 2 даны результаты очистки при различном времени контакта.

Таблица 2

Время, ч	Остаточное содержание ЦПД, вес.%
1	2
0,15	0,001
0,30	0,0006

Продолжение табл. 2

1	2
1,0	0,0001
1,5	Менее 0,00005

Пример 3. Методика опыта аналогична методике примера 1. Очистке подвергают изопрен с содержанием ЦПД 0,02 вес.%. Температура очистки 60°C. В качестве реагента используют ВПП II стадии с температурой начала кипения 70°C. Время очистки 1 ч. Количество КОН - 5 г, бутанола - 5 г. В табл. 3 даны результаты опытов, полученные при различных количествах ВПП, взятых для очистки.

Таблица 3

Количество ВПП на 100 г изопрена, г	Соотношение ЦПД: ВПП	Остаточное содержание ЦПД, вес.%
0,5	1:25	0,005
1	1:50	0,0015
2	1:100	0,0008
5	1:250	0,00009
10	1:500	Менее 0,00005
15	1:750	Менее 0,00005
20	1:1000	Менее 0,00005
25	1:1250	Менее 0,00005

Следовательно, при концентрации ВПП 0,5 вес.%, ЦПД за 1 ч очищается на 75%, при концентрации 1 и 2% - на 92,5 и 96,4%, соответственно. Следовательно, для очистки изопрена в этом режиме требуется увеличить длительность процесса или использовать данный режим для очистки углеводородов с ЦПД концентрации не более 0,0008%.

Пример 4. Методика проведения опыта аналогична методике примера 1. Очистке подвергают пиперилен с содержанием ЦПД 0,05 вес.%. В качестве реагента берут 10 г продукта Т-66 (фракция ВПП, выделенная из масляного слоя I стадии с температурой начала кипения 110°C). Температура очистки 60°C; время - 1,0 ч; количество КОН - 5 г. В табл. 4 да-

ны результаты очистки при различных количествах бутанола, взятого для очистки.

Таблица 4

5	Количество бутанола на 100 г пиперилена, г	Остаточное содержание ЦПД, вес.%
10	0,5	0,0004
	5	0,0002
15	10	0,00005
	15	Менее 0,00005
20	20	Менее 0,00005
	25	Менее 0,00005

Пример 5. Методика опыта аналогична методике примера 1. Очистке подвергают циклопентен с содержанием циклопентадиена 0,005 вес.%. Температура очистки 70°C. В качестве реагента используют ВПП II стадии с температурой начала кипения 83°C; время очистки 2 ч; количество КОН - 5 г (соотношение ЦПД:ВПП = 1:1000), этанола - 5 г. Остаточная концентрация ЦПД после очистки 0,00005 вес.%.
Пример 6. Методика проведения опыта аналогична методике примера 1. Очистке подвергают изоамилен-изопреновую смесь следующего состава, вес.%.: н-амилены 12; изоамилены 54,8; изопрен 27 и циклопентадиен 0,2. Температура очистки 60°C. В качестве реагента используют ВПП с температурой начала кипения 120°C, полученной на I стадии (синтез ДМД) в количестве 10 г (соотношение ЦПД: ВПП = 1:50). КОН вводят в количестве 5 г. Время очистки - 2,5 ч.

Влияние различных спиртов приведено в табл. 5.

Таблица 5

50	Спирт (5 г на 100 г углеводов)	Остаточное содержание ЦПД, вес.%
55	Без спирта	0,00015
	Этанол	0,00005
	Пропиловый	0,00010
60	н-Бутиловый	0,00008
	Амиловый	0,00006
65	Гексиловый	0,000012

Пример 7. Очистку изопрена-ректификата, полученного дегидрированием изоамиленов и содержащего 0,11 вес.% ЦПД, осуществляют следующим образом. Изопрен в количестве 100 г/ч подают в нижнюю часть I реактора очистки. В нижнюю часть реактора также подают 100 г/ч рециркуляционного раствора, имеющего состав, вес.%: изопрен 40; ВПП 10; бутанол 5 и продукт конденсации ЦПД с ВПП 45.

Реактор представляет собой полный аппарат с рубашкой для термостатирования, имеющий объем 1050 мл (из них 500 мл заполнено калиевой щелочью). Таким образом, время пребывания смеси в зоне очистки поддерживают равным около 2 ч. Температура в реакторе 60°C. Затем реакционную смесь из верхней части реактора в количестве 200 г (270 мл) подают в отгонную стеклянную колонну 5 высотой 1 м, заполненную никромовой насадкой 3x3 мм. Колонна работает при атмосферном давлении. Температура верха колонны 35°C, куба - 70°C. В качестве дистиллята отбирают 100 г/ч очищенного изопрена с содержанием ЦПД 0,00006 вес.%. Флегмовое число равно 1,1. Кубовый продукт колонны отгонки циркулируют в реактор очистки. В течение 34-часового пробега установки содержание ЦПД в дистилляте отгонной колонны колебалось в пределах 0,00008-0,0005 вес.%

Как видно из примеров 1 - 7, использование ВПП позволяет практически полностью исключить применение циклогексанона в промышленном процессе очистки углеводородов, например изопрена, пиперилена и изопентана, от ЦПД. Расход ВПП при этом составляет в среднем 5,2 кг на 1 т очищаемого углеводорода. При существующем расходе циклогексанона [12,5 кг на 1 г очищенного изопрена

использование изобретения дает экономический эффект 6 руб. на 1 т очищенного изопрена или для установки типовой мощностью 120 тыс.т изопрена в год - 720 тыс. руб. Отраслевой эффект в производстве изопрена при этом составит 4,8 млн.руб. в год!

Формула изобретения

1. Способ очистки углеводородов от циклопентадиена путем их обработки 25-2000 вес.ч. реагента на 1 вес.ч. циклопентадиена при температуре от 20 до 100°C в присутствии твердой щелочи и/или ее раствора в алифатическом спирте с последующим отделением очищенных углеводородов ректификацией и рециклом кубового продукта ректификации в зону очистки, отличающийся тем, что, с целью снижения материальных затрат, в качестве реагента используют фракции высококипящего побочного продукта с температурой начала кипения от 70 до 120°C, образующегося в процессе производства изопрена из изобутилена и формальдегида.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс обработки реагентом ведут в течение 1-2,5 ч.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2594255/23-04, кл. С 07 С 7/148, 1978.

2. Авторское свидетельство СССР № 734176, кл. С 07 С 7/148, 1978.

3. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2817174/23-04, кл. С 07 С 7/148, 1979.

4. Патент Великобритании № 1394556, кл. С 07 С 7/00, опублик. 1974 (прототип).

Редактор Г. Безвершенко

Составитель Г. Гуляева
Техред М. Тепер

Корректор М. Коста

Заказ 1065/42

Тираж 416

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4