

Изобретение относится к области получения изопрена из формальдегида и изобутилена.

Известен способ получения изопрена конденсацией изобутилена с формальдегидом в присутствии серной кислоты. Продукты конденсации разделяются на углеводородный (масляный) и водный слои. Углеводородный слой, содержащий 4,4-диметилдиоксан-1,3 (ДМД), подвергают каталитическому разложению, например на кальций-фосфатном катализаторе (КФ).

Водный слой, содержащий серную кислоту, упаривают, остаток смешивают со свежей формалиновой шихтой (исходный раствор формальдегида) и эту смесь опять направляют на синтез. Но при такой схеме во время упарки концентрируется серная кислота, а это приводит к осмолению и дальнейшей конденсации побочных продуктов, которые приходится выводить из цикла.

Все это усложняет процесс, в особенности на первой стадии, а также приводит к образованию загрязненных сточных вод.

По предлагаемому способу на стадии конденсации изобутилена с формальдегидом в качестве катализатора используют моно или поликарбоновые кислоты при концентрации их в исходном растворе формальдегида 0,01-15 мас. %.

Для уменьшения коррозии оборудования в исходный раствор формальдегида можно вводить фосфорную кислоту до достижения концентрации ее 0,01-0,0001 мас. %.

Экспериментально было установлено, что при применении в качестве катализатора таких карбоновых кислот, как щавелевая, фумаровая, трифторуксусная, муравьиная и др. при упарке водного слоя не происходит осмоления и дальнейшей конденсации побочных продуктов, поэтому эти продукты можно смешивать со свежей формалиновой шихтой и направлять в реактор. В результате экстракции части побочных продуктов масляным слоем концентрации побочных продуктов в водном слое устанавливаются постоянными. Селективность превращения формальдегида до целевых продуктов, которыми являются 4,4-диметилдиоксан-1,3, 3-метилбутандиол-1,3, изоамиленовые спирты, составляет 82-86%.

Введение фосфорной кислоты снижает коррозию, вызываемую органическими кислотами. Так, если содержание железа в водном слое, содержащем щавелевую кислоту концентрации 0,1 мас. %, при смешении с формалиновой шихтой при 140°C в течение 1 ч, было 0,0107%, то при добавлении фосфорной кислоты до концентрации 0,001% содержание железа в водном слое уменьшается до 0,0016%.

Пример 1. В автоклав емкостью 350 мл загружают 177,4 г 33,8%-ного водного раствора формальдегида, 80 г изобутилена и 0,17 г трифторуксусной кислоты. Автоклав нагревают в качалке при 120°C в течение 1 ч. После анализа продуктов масляного и водного слоев рассчитывают выход целевых продуктов, считая на превращенный формальдегид; он составляет 85,1% (ДМД 81,7; МБД 2,7; изоамиленовые спирты 0,7). Из водного слоя под вакуумом отгоняют воду, в результате чего получают смолы в количестве 9,3 г, что составляет 13,4%, считая на 100 г полученного ДМД. Далее эти смолы загружают в автоклав вместе с 177,4 г 33,8%-ного водного раствора формальдегида, 80 г изобутилена и 0,17 г трифторуксусной кислоты. После нагрева автоклава при 120°C в течение 1 ч и анализа продуктов масляного и водного слоев рассчитывают выход целевых продуктов. Он составляет 83,9%, считая на превращенный формальдегид (77,7% ДМД; 5,4% МБД; 0,8% изоамиленовые спирты). Из водного слоя после отгонки воды под вакуумом получают смолы в количестве 14,7 г. Таким образом, с учетом вводимых смол количество вновь образовавшихся смол в водном слое меньше, чем в предыдущем опыте. После третьей и четвертой рециркуляции количество смол в водном слое 17,8 г, что составляет 12,8 мас. % от водного слоя.

Пример 2. Опыт повторяют в условиях примера 1 с использованием фумаровой кислоты, взятой в количестве 0,5 г, при температуре 140°C в течение 80 мин. Для уменьшения коррозии добавляют фосфорную кислоту до концентрации ее в формалиновой шихте 0,0005%. Селективность превращения формальдегида в целевые

продукты составляет 84,7%. Количество смол в водном слое составляет 10,1 г. После упаривания водного слоя и смешения смол со свежей формалиновой шихтой и повторения этой операции 4 раза количество смол в водном

слое составляет 19,2 г, что составляет 13,7%.

Во всех случаях целевые продукты разлагают на кальцийфосфатном катализаторе. Селективность их превращения в изопрен 88%.

Редактор Н. Сильягина Техред И. Попович Корректор В. Гирняк

Заказ 772

Тираж 370

Подписное

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

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4