

УДК 661.725.81

**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ
В ОАО «ГАЗПРОМ НЕФТЕХИМ САЛАВАТ».
СИНТЕЗ МОНОГЛИКОЛЕВОГО ЭФИРА ИЗ ПРОДУКТОВ
ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА**

Шохова Т.Г.

*Уфимский государственный нефтяной технический университет, г.Уфа
e-mail: 43stg@snos.ru*

Садретдинов И.Ф., Тухватуллин О.Р., Алябьев А.С.

ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»

Аннотация. Рассмотрены пути развития производства бутиловых спиртов в ОАО «Газпром нефтехим Салават» в направлении выделения изомаляного альдегида из продуктов гидроформилирования пропилена и получения из него моногликолевого эфира – одного из компонентов водно-дисперсионных лакокрасочных материалов. Проведена ректификация продуктов гидроформилирования пропилена в лабораторных условиях, выделен изомаляный альдегид. Синтезирован моногликолевый эфир, полученный продукт проанализирован методами ИК-Фурье спектроскопии и хромато-масс спектрометрии. Предложена принципиальная технологическая схема получения моногликолевого эфира.

Ключевые слова: изомаляный альдегид, моногликолевый эфир, оксосинтез, синтез, самоконденсация, ректификация

На данный момент в мире преобладают технологии производства бутиловых спиртов на родиевых каталитических системах, при использовании которых соотношение нормального и изомаляного альдегидов (ИМА) составляет $(10\div 25):1$. В России установки гидроформилирования работают преимущественно на кобальтовых каталитических системах с получением целевых продуктов нормального и изостроения в соотношении 4:1 [1]. При таких условиях представляет интерес схема с выделением ИМА и его дальнейшей переработкой в продукт с большей добавочной стоимостью, чем изобутиловый спирт.

В ОАО «Газпром нефтехим Салават» действует производство бутиловых спиртов на кобальтовом катализаторе мощностью 170 тыс. т/год. По существующей технологической схеме продукты гидроформилирования поступают на стадию гидрирования с дальнейшим разделением бутиловых спиртов ректификацией. Предлагается выделять ИМА из продуктов гидроформилирования с целью выпуска нового продукта моногликолевого эфира (МГЭ).

МГЭ является коалесцирующей добавкой для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов строительного назначения, используемых в латексных покрытиях и красящих составах, особенно на основе акрилатных производных. Коа-

лесцент – это органический растворитель, используемый в красках на водной основе как временный пластификатор, участвующий в пленкообразовании. Он помогает связующему сформировать сплошную пленку, особенно если температура, при которой производится окраска, приближена к минимально допустимой [2 - 4].

В России и странах СНГ МГЭ не производится и потребность в нем удовлетворяется полностью за счет импорта.

Россия закупает МГЭ в основном производства компаний Perstorp (Швеция) и Eastman Chemical (США) под торговой маркой «Тексанол».

В настоящее время большинство крупнейших мировых фирм, владеющих процессами гидроформилирования пропилена, имеют в составе оксопроизводств установки, выпускающие МГЭ.

В мировой практике уже известны примеры создания нефтехимических комплексов, включающих в себя производство бутиловых спиртов, производство акриловой кислоты и акриловых эфиров и установку по производству МГЭ (BASF совместно с фирмой Yangti Petrochemical в Nanjing, Китай).

Как известно, в дальнейших планах ОАО «Газпром нефтехим Салават» – реализация технологий получения акриловой кислоты, акрилатов и продуктов на их основе. Одно из направлений развития предприятия – производство конечной продукции, в частности лакокрасочных вододисперсионных красок [5], для которых МГЭ необходим в качестве одного из компонентов. Таким образом, развитие производства бутиловых спиртов в ОАО «Газпром нефтехим Салават» с целью получения нового продукта – МГЭ из продуктов гидроформилирования представляется востребованным временем.

Для проверки возможности получения МГЭ из продуктов гидроформилирования пропилена, получаемых на действующем производстве, планировалось в лабораторных условиях методом ректификации выделить ИМА из дистиллята колонны К-101, отобранного с производства бутиловых спиртов ОАО «Газпром нефтехим Салават»; полученный ИМА ввести в реакцию альдольной конденсации по известной методике и проанализировать полученные продукты.

Синтез МГЭ осуществляют путем альдольной конденсации ИМА в присутствии щелочных катализаторов в одну ступень с образованием промежуточного альдегидоспирта-пентальдоля и последующим превращением его в МГЭ (2,2,4-триметил-1,3-пентадиолмоноизобутират). МГЭ представляет собой смесь двух изомеров: 1-гидрокси-2,2,4-триметилпентил-3-изобутират и 3-гидрокси-2,2,4-триметилпентил-1-изобутират. Обычно в продуктах конденсации присутствует незначительное количество 2,2,4-триметил-1,3-пентадиола, образующегося в качестве побочного продукта реакции конденсации. Так же в качестве побочного продукта производства МГЭ образуется тетрамер изомаляного альдегида в виде двухатомного сложного эфира изомаляной кислоты (диизобутират), используемый в качестве сложноэфирного пластификатора [6].

В ходе реакции первоначально происходит конденсация 2-х молекул ИМА (I) с образованием соответствующего альдегидспирта (II), который при присоединении еще одной молекулы ИМА превращается в тример ИМА (III), способный переходить в таутомерную форму 2,6-диизопропил-5,5-диметил-1,3-диоксан-4-ол (IV). В результате внутримолекулярного переноса протона H^+ в тримере ИМА образуется целевой продукт в виде смеси 2-х изомеров 2,2,4-триметил-1,3-пентадиолмоноизобутирата (V) и (VI).

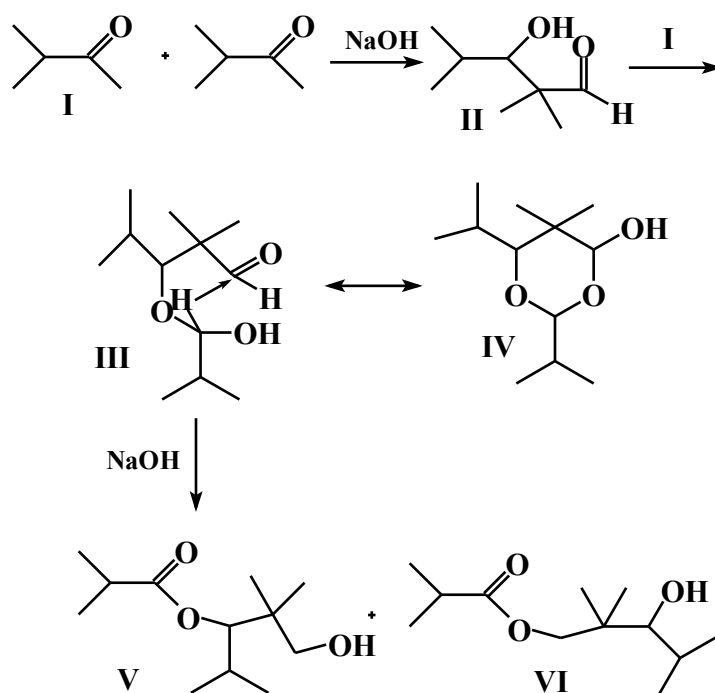


Рис. 1. Механизм реакции образования МГЭ [11]

В качестве щелочных катализаторов синтеза используют LiOH, смесь NaOH и LiOH, оксиды кальция, бария, стронция, олова. Так же можно использовать смесь NaOH, KOH, LiOH [6 - 9].

В основном реакцию конденсации проводят в диапазоне температур 65 - 105 °С, продолжительность синтеза от 15 минут до 6 часов [10].

Полученные продукты конденсации разделяют ректификацией при атмосферном давлении или под вакуумом [6, 11].

Экспериментальная часть

Авторами данной работы был проведен синтез МГЭ из ИМА в лабораторных условиях. ИМА предварительно получали ректификацией смеси масляных альдегидов нормального и изостроения. Смесь для ректификации отбирали с действующего производства бутиловых спиртов ОАО «Газпром нефтехим Салават» (дистиллят колонны К-101). Состав исходной смеси ИМА: 70,4 %, нормального масляного альдегида 21,5 %, углеводородов 2,7 %, вода 5,3 %.

Ректификацию проводили на ректификационной колонне периодического действия, эквивалентной 30 теоретическим тарелкам при атмосферном давлении.

Полученные фракции были проанализированы методом газо-жидкостной хроматографии и ИК-Фурье спектроскопии. Для синтеза МГЭ использовали фракцию, содержащую 98,4% масс. ИМА, хроматограмма которой представлена на рис. 2. Анализ методом ИК-Фурье спектроскопии подтвердил, что продукт ректификации представляет собой ИМА (рис. 3).

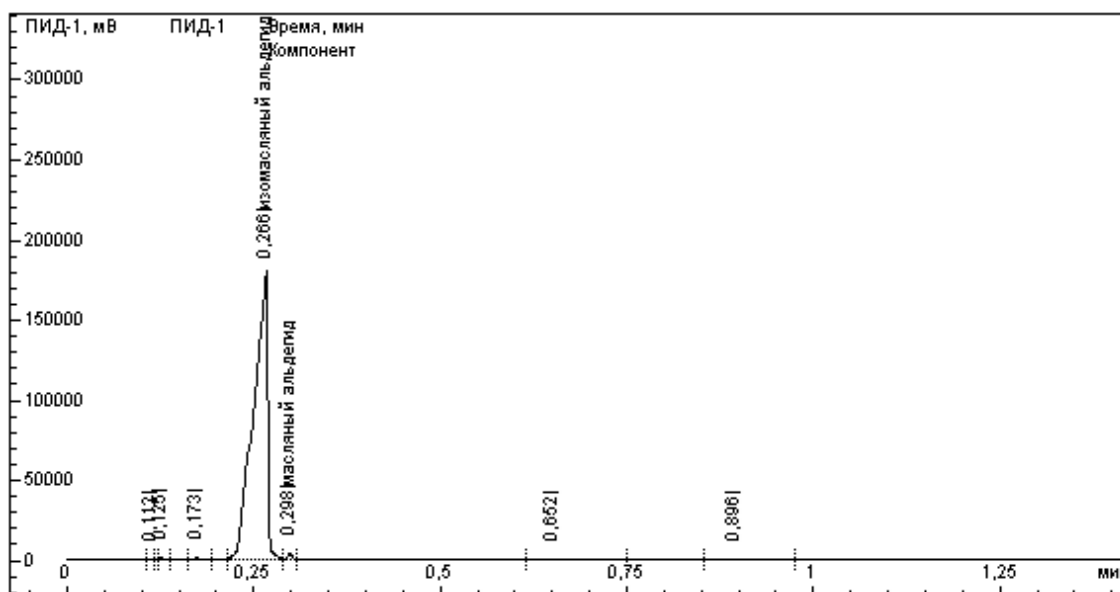


Рис. 2. Хроматограмма продукта ректификации дистиллята колонны К-101

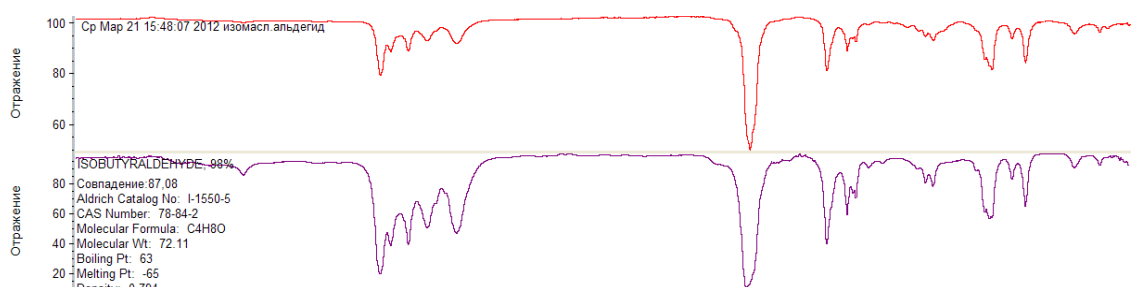


Рис. 3. ИК-спектр продукта ректификации дистиллята колонны К-101 в сравнении с библиотечным спектром ИМА

Альдольная конденсация ИМА достаточно подробно изучена и поэтому в качестве методики синтеза МГЭ была выбрана одна из запатентованных методик [6], применимая для проведения синтеза в лабораторных условиях.

Преимуществами данной методики является ее простота, небольшое время реакции, использование гидроксида натрия в качестве катализатора, нетребовательность к аппаратурному оформлению.

В четырехгорловую колбу, снабженную мешалкой, термометром, холодильником и дозировочным насосом загружали катализатор – 10% водный раствор NaOH. Содержимое колбы нагревали до 60 °С. В перемешиваемый раствор с помощью дозировочного насоса подавали продукт ректификации дистиллята колонны К-101 со скоростью 0,6 мл/мин, общее время дозирования 2,5 часа. После завершения дозирования реакционную массу перемешивали в течение 3 часов при температуре 60 °С. После завершения реакции органический и водный слой разделяли в делительной воронке. Органическую фазу трижды промывали дистиллированной водой порциями по 100 мл [6]. При промывке органической фазы время разделения слоев составляло не менее 1 часа. Объединенные органические экстракты сушили прокаленным сульфатом магния. Получили продукт в виде вязкой жидкости светло-желтого цвета.

Строение полученного продукта устанавливали методами ИК-Фурье спектроскопии и хромато-масс спектрометрии.

Анализ методом ИК - Фурье спектроскопии

Анализ проводили на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet 6700 фирмы «Thermo Electron Corporation».

Принцип действия прибора основан на том, что при движении одного из зеркал интерферометра происходит изменение разности хода между интерферирующими лучами. Регистрируемый световой поток на выходе интерферометра (интерферограмма) представляет собой фурье-образ регистрируемого оптического спектра. Сам спектр получается после выполнения специальных математических расчетов над интерферограммой (обратное преобразование Фурье). Полученный спектр поглощения или пропускания является уникальным для данного вещества [12].

ИК-Фурье спектрометр помимо снятия самого спектра вещества позволяет также сравнить его по базе данных с библиотекой ИК-спектров находящихся в ней соединений.

На ИК-спектре полученного продукта наблюдаются валентные колебания свободной гидроксильной группы (ОН) в области 3440 см^{-1} . Сигналы карбонильной ($\text{C}=\text{O}$) и сложноэфирной ($\text{C}-\text{O}-$) групп отмечены в области 1713 и 1196 см^{-1} , соответственно (рис. 4).

Сравнение полученного ИК-спектра со спектром МГЭ из библиотеки спектров прибора также подтверждает структуру полученного продукта (рис. 5).

Таким образом, методом ИК-Фурье спектроскопии было установлено, что продуктом реакции альдольной конденсации ИМА является МГЭ.

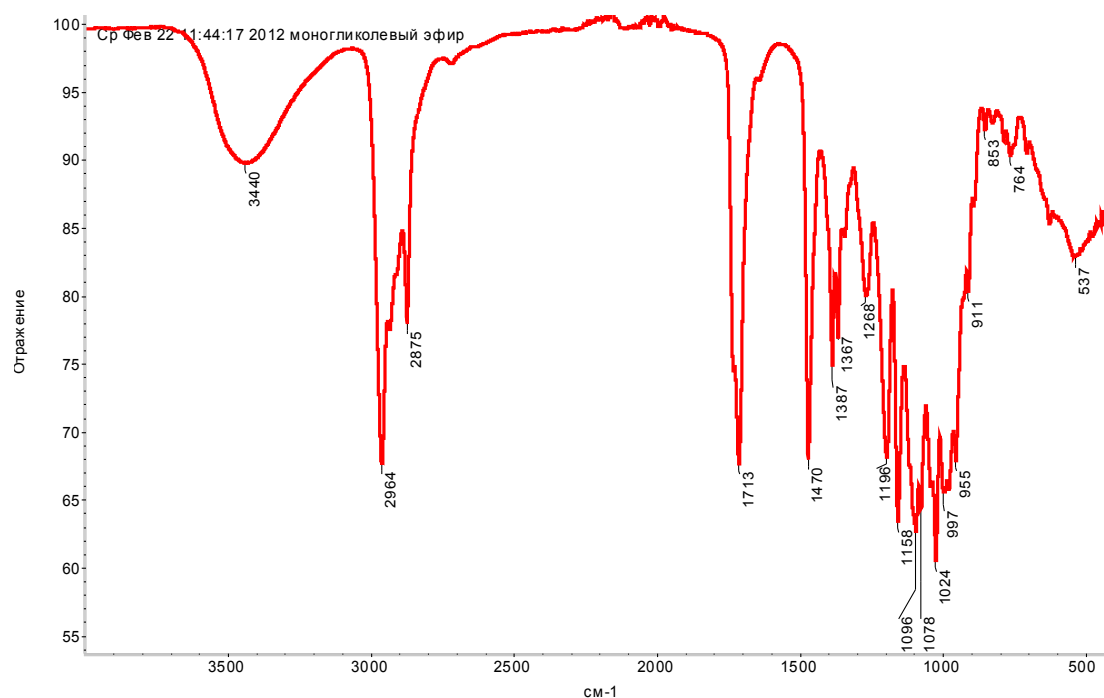


Рис. 4. ИК-спектр продукта альдольной конденсации ИМА

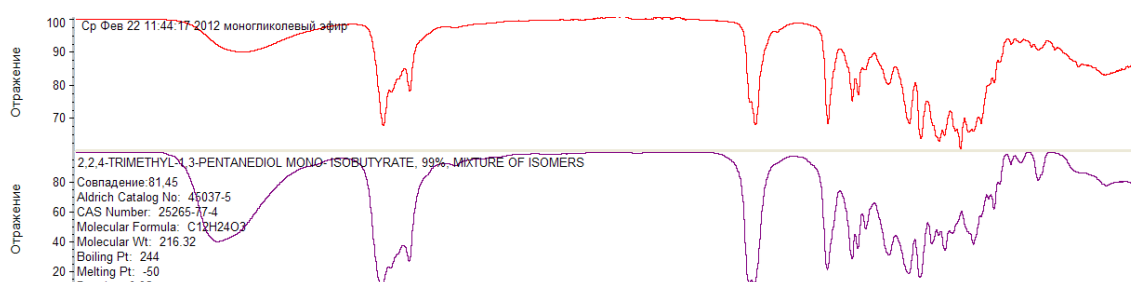


Рис. 5. ИК-спектр продукта альдольной конденсации ИМА в сравнении с библиотечным спектром МГЭ

Анализ методом хромато-масс спектрометрии

Анализ проводили на газ хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu) на капиллярной колонке ZB-1 длиной 30 метров.

Метод основан на комбинации двух самостоятельных методов-хроматографии и масс-спектрометрии. С помощью первого осуществляют разделение смеси на компоненты, с помощью второго – идентификацию и определение структуры полученных индивидуальных соединений и количественный анализ [12].

Ценность метода хромато-массспектрометрии в приложении к синтезу МГЭ заключается в том, что он позволяет идентифицировать изомеры в продукте синтеза и определить их количественное соотношение.

Хроматограмма продукта альдольной конденсации ИМА представлена на рис. 6.

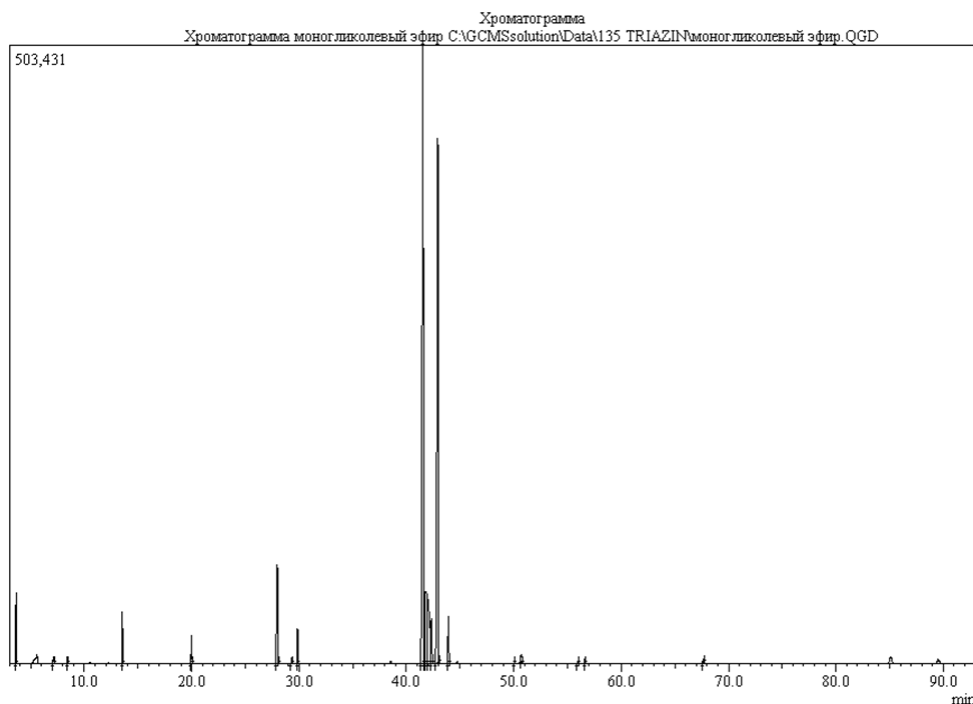


Рис 6. Хроматограмма продукта альдольной конденсации ИМА

На хроматограмме присутствуют пики обоих изомеров МГЭ 1-гидрокси-2,2,4-триметилпентил-3-изобутират и 3-гидрокси-2,2,4-триметилпентил-1-изобутират с временами удерживания 41,54 и 42,92 мин., соответственно (масс-спектры изомеров показаны на рис. 7 и 8). Соотношение целевых изомеров в продукте 1:1, общее их содержание в смеси 80 %, остальное – неидентифицированные минорные компоненты.

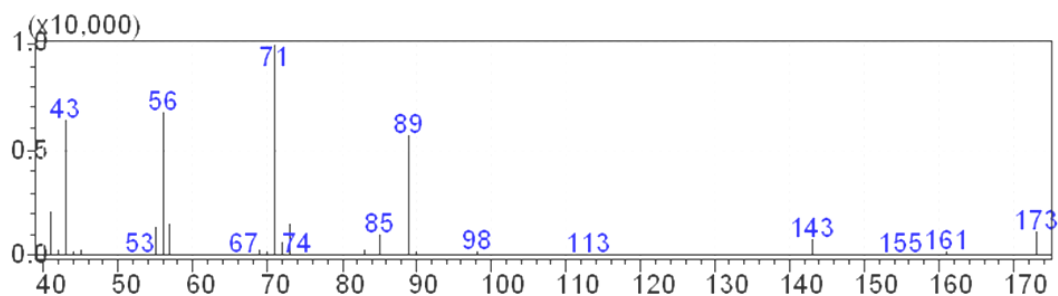


Рис 7. Масс-спектр 1-гидрокси-2,2,4-триметилпентил-3-изобутирата

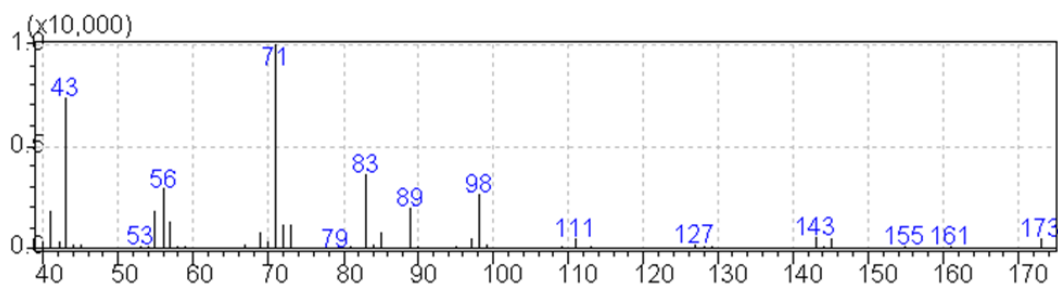


Рис. 8. Масс-спектр 3-гидрокси-2,2,4-триметилпентил-1-изобутирата

Исследования методом хроматомасс-спектрометрии подтвердили, что полученный продукт альдольной конденсации ИМА представляет собой МГЭ, состоящий из двух изомеров в соотношении 1:1, содержание целевого продукта в смеси 80 %.

Принципиальная технологическая схема получения МГЭ

Для реализации процесса получения МГЭ в промышленных масштабах предлагается следующая принципиальная технологическая схема производства (рис. 9):

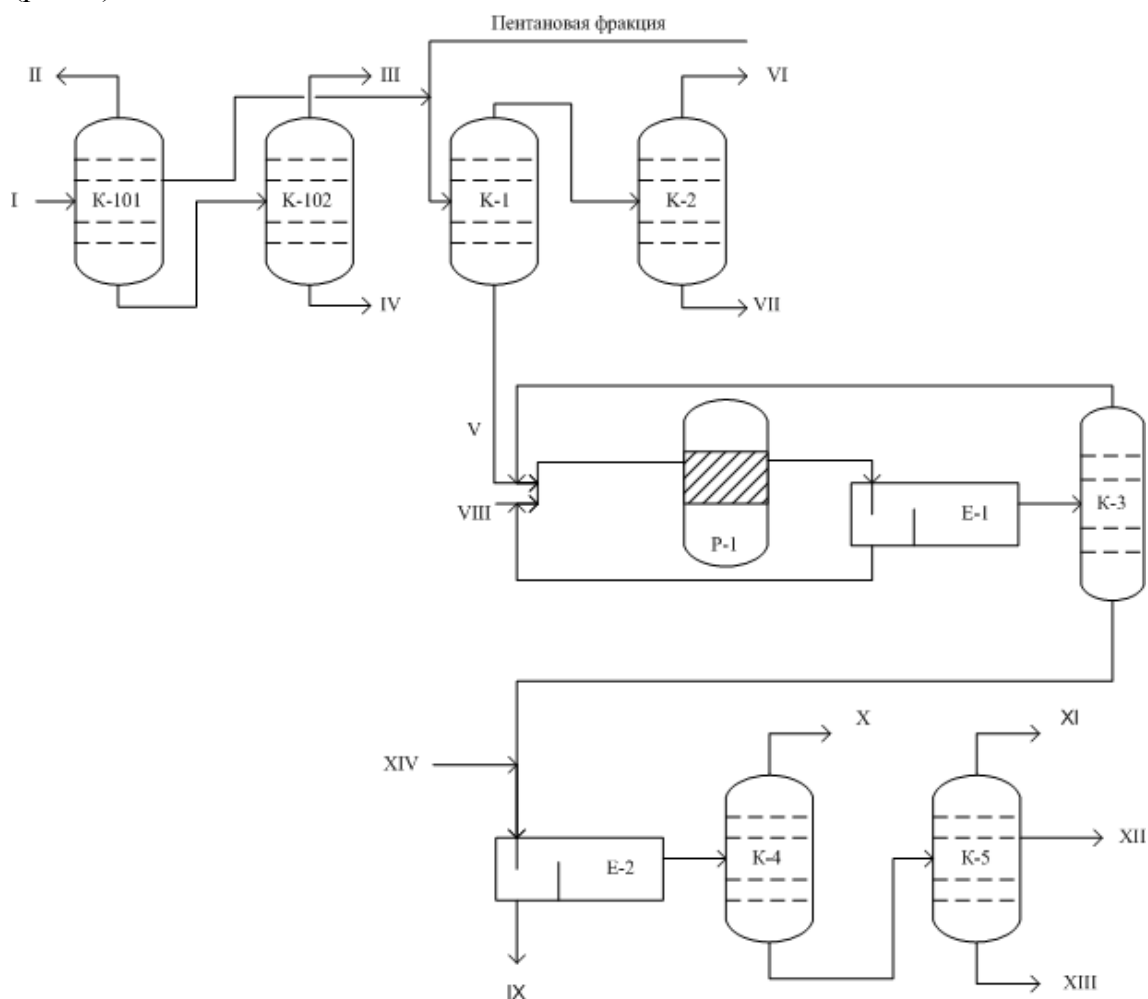


Рис. 9. Принципиальная схема производства МГЭ:

- I – продукты гидроформилирования; II – «легкие», на гидрирование;
- III – целевой НМА; IV – «тяжелые», на гидрирование; V – целевой ИМА;
- VI – пентановая фракция; VII – углеводородные примеси и вода;
- VIII – водный раствор NaOH; IX – вода на очистку; X, XI – легкокипящие примеси;
- XII – целевой МГЭ; XIII – высококипящие примеси; XIV – промывная вода

Сырье для получения МГЭ получают ректификацией смеси масляных альдегидов нормального и изомерного строения на существующем оборудовании производства бутиловых спиртов ОАО «Газпром нефтехим Салават». Действующий

щие колонны К-101 и К-102 предназначены для выделения нормального масляного альдегида. Предлагается выделять концентрат ИМА боковым погоном колонны К-101, а затем выделять ИМА и направлять на синтез МГЭ по следующей предлагаемой схеме: колонна азеотропной ректификации К-1 предназначена для дополнительной осушки ИМА, К-2 – для регенерации разделяющего агента. ИМА и водный раствор NaOH одновременно подаются в реактор альдольно-эфирной конденсации Р-1. Затем реакционная масса поступает в отстойник Е-1 для отделения водного слоя NaOH, который рециркулируют в реактор Р-1. Далее органическая фаза из фазоразделителя Е-1 поступает в колонну К-3 для отделения непрореагировавшего ИМА и возврата его в реактор Р-1. Продукты с куба К-3 поступают на промывку от остатков щелочи в отстойник-фазоотделитель Е-2. Водная фаза, содержащая отработанную щелочь, соли натрия и растворенные органические вещества, отправляется на очистку.

Органический слой из отстойника Е-2 МГЭ – сырец направляют в блок выделения товарного МГЭ. Колонна К-4 предназначена для удаления легкокипящих побочных продуктов. Кубовый продукт колонны К-4 подают в питание колонны К-5 для выделения боковым погоном товарного МГЭ.

Заключение

Рассмотрен и обоснован путь развития производства бутиловых спиртов в ОАО «Газпром нефтехим Салават» в направлении выделения ИМА из продуктов гидроформилирования пропилена и получения из него моногликолевого эфира – продукта с большей добавочной стоимостью, чем выпускаемый в настоящее время изобутиловый спирт.

Выделен в лабораторных условиях ИМА из продуктов гидроформилирования пропилена методом ректификации. Содержание ИМА в полученном продукте ректификации составило 98,4 % масс. Сырьем для ректификации являлся дистиллят колонны К-101, который отбирали с действующего производства бутиловых спиртов ОАО «Газпром нефтехим Салават».

Синтезирован МГЭ из выделенного ИМА. Строение полученного продукта доказано методами ИК-Фурье спектроскопии и хромато-масс спектрометрии. Установлено, что полученный продукт является МГЭ и представляет собой смесь двух изомеров – 1-гидрокси-2,2,4-триметилпентил-3-изобутирата и 3-гидрокси-2,2,4-триметилпентил-1-изобутирата в соотношении 1:1; содержание целевого продукта в смеси составляет 80 %.

Предложена принципиальная схема производства МГЭ с частичным использованием существующего оборудования действующего производства бутиловых спиртов ОАО «Газпром нефтехим Салават» – колонны К-101, требующей реконструкции (монтажа бокового погона).

Литература

1. Ганкин В.Ю., Гуревич Г.С. Технология оксосинтеза. Л.: Химия, 1981. 252 с.
2. Клименко В.Л., Рудковский Д.М., Цыркин Е.Б. Характеристика направлений использования изомаляного альдегида // Получение методом оксосинтеза альдегидов, спиртов и вторичных продуктов на их основе. Труды ВНИИнефтехима. М.: Гостоптехиздат, 1963. 213 с.
3. Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н., Жилиев Н.П., Хворов А.П., Сабылин И.И. Перспективы развития новых технологий получения различной товарной продукции на основе бутиловых спиртов и отходов его производства // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 10. С. 46 - 48.
4. Байбурский В., Яковлев Б. Инновационные направления в нефтехимии // The Chemical Journal. 2008. № 5. С. 34 - 39.
5. Официальный сайт ОАО «Газпром нефтехим Салават».
URL: <http://www.gpns.ru>
6. Patent WO 97/411088 US, IPC C07C 67/44; C07C 69/28; C07C 69/675. Process for preparing monoesters of 1, 3-diols / Neinola Kalevi, Karvinen Esko, Lindrofs Lars-Peter/ Neste OY. № PCT/FI97/00263; filed 29.04.1996; release 06.11.1997, 20 p.
7. Patent 4225726 US, IPC C07C 67/44. Catalytic condensation of aldehydes to 1, 3-glycol monoesters/ Don L. Morris, Anthony W. McCollum/ Eastman Kodak Company. № 41,833; filed 29.04.1996; release 30.09.1980, 5 p.
8. Patent 3291821 US. Preparation of glycol monoesters by condensation of aldehydes in the presence of an aqueous solution of a strong inorganic base/ Milton A. Perry, Hugh O. Hagemeyer/ Eastman Kodak Company. №321,135; filed 04.11.1963; release 13.12.1966, 5 p.
9. Patent 5180847 US. IPC C07C 67/00; C07C 69/28. Process for preparing 2,2,4-trimethyl-1,3-pentadiol derivatives/ Laurance R. Thurman, James B. Harris/ Basf Corporation. № 656, 789; filed 15.02.1991; release 19.02.1993, 9 p.
10. Patent 3091632 US. Process for the production of glycol monoesters from aldehydes/ Howard N. Wright, Hugh J. Hagemeyer/ Eastman Kodak Company. № 122,104; filed 06.07.1961; release 28.05.1963, 3 p.
11. Patent WO 98/24752 US, IPC C07C 67/00; C07C 69/28. Process for preparing 2,2,4-trimethyl-1,3-pentadiol isobutyrate/ Neinola Kalevi, Karvinen Esko, Lindrofs Lars-Peter/ Neste OY. № PCT/FI97/00754; filed 03.12.1997; release 11.06.1998, 22 p.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.