



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 170 225** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) МПК⁷ **C 07 C 11/18, 11/09, 15/46, 1/20, 1/24**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

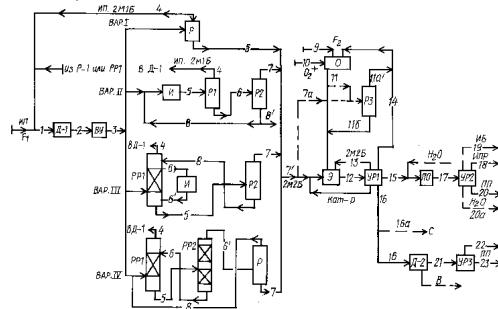
(21), (22) Заявка: 98115116/04, 04.08.1998
 (24) Дата начала действия патента: 04.08.1998
 (43) Дата публикации заявки: 20.05.2000
 (46) Дата публикации: 10.07.2001
 (56) Ссылки: FR 2045074 A, 26.02.1971. RU 2102370 C1, 27.07.1997. GB 1128094 A, 25.09.1968. GB 1173409 A, 10.12.1969. GB 1188741 A, 22.04.1970. US 3758610 A, 11.09.1973.
 (98) Адрес для переписки:
 150054, г.Ярославль, а/я 125, ООО "Нефтехимстарт", Директору В.Н.Чуркину

(71) Заявитель:
 Общество с ограниченной ответственностью "НТЦ ХТ",
 Общество с ограниченной ответственностью "Нефтехимстарт"
 (72) Изобретатель: Павлов С.Ю.,
 Суровцев А.А., Карпов О.П., Чуркин В.Н., Горшков В.А., Павлов О.С., Суровцева Э.А., Чуркин М.В.
 (73) Патентообладатель:
 Общество с ограниченной ответственностью "НТЦ ХТ",
 Общество с ограниченной ответственностью "Нефтехимстарт"

(54) СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА И ИЗОБУТЕНА ИЛИ АЛКЕНИЛБЕНЗОЛА

(57)
 Предложен способ совместного получения изопрена и изобутена или алкилбензола из изопентана и изобутана или алкилбензола с числом углеродных атомов в алкильной группе 2 - 4, включающий зоны, в которых осуществляют жидкофазное окисление изобутана или алкилбензола с образованием гидропероксида, каталитическое эпоксидование 2-метил-2-бутена указанным гидропероксидом с образованием оксида 2-метил-2-бутена и спирта, превращение их соответственно в изопрен и изобутен или алкилбензол и разделение реакционных смесей, при этом 2-метил-2-бутен получают путем сочетания как минимум процессов дегидрирования изопентана, каталитической изомеризации образующегося при дегидрировании 2-метил-1-бутена в 2-метил-2-бутен, и ректификации смесей, образующихся при дегидрировании и изомеризации, причем изомеризацию 2-метил-1-бутена осуществляют непосредственно в узле дегидрирования, куда возвращают смесь после отгонки от 2-метил-2-бутена, содержащую преимущественно изопентан и 2-метил-1-бутен, и/или путем контактирования потока, содержащего 2-метил-1-бутен и возможно изопентан и 2-метил-2-бутен, с кислым катализатором при 50-100°C предпочтительно в присутствии спирта и/или

воды с последующей или одновременной ректификацией от 2-метил-2-бутена, возможно последующим разложением образующегося в зоне контактирования с кислым катализатором алкил-трет-пентилового эфира при 60-130°C, возвращением изопентансодержащего потока в зону дегидрирования и указанного спирта в зону контактирования с кислым катализатором, выделенный поток 2-метил-2-бутена подвергают взаимодействию с раствором гидропероксида, получаемого при окислении изобутана или алкилбензола, в присутствии катализатора эпоксидования с образованием окиси 2-метил-2-бутена и трет-бутанола или алкилароматического спирта, которые далее превращают в целевые мономеры. Технический результат - упрощение процесса и снижение энергозатрат. 6 з.п. ф-лы, 3 табл., 1 ил.



RU 2 170 225 C2

RU 2 170 225 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 170 225** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl. ⁷ **C 07 C 11/18, 11/09, 15/46, 1/20, 1/24**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98115116/04, 04.08.1998
 (24) Effective date for property rights: 04.08.1998
 (43) Application published: 20.05.2000
 (46) Date of publication: 10.07.2001
 (98) Mail address:
 150054, g. Jaroslavl', a/ja 125, OOO
 "Neftekhimstart", Direktoru V.N.Churkinu

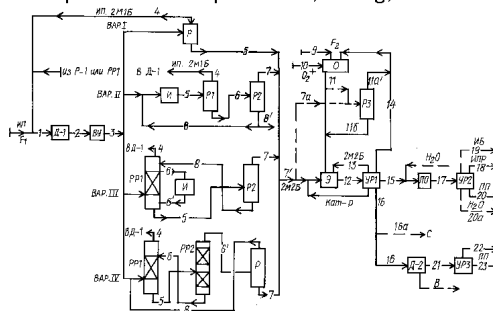
(71) Applicant:
 Obshchestvo s ogranichennoj
 otvetstvennost'ju "NTTs KhT",
 Obshchestvo s ogranichennoj
 otvetstvennost'ju "Neftekhimstart"
 (72) Inventor: Pavlov S.Ju.,
 Surovtsev A.A., Karpov O.P., Churkin
 V.N., Gorshkov V.A., Pavlov O.S., Surovtseva
 Eh.A., Churkin M.V.
 (73) Proprietor:
 Obshchestvo s ogranichennoj
 otvetstvennost'ju "NTTs KhT",
 Obshchestvo s ogranichennoj
 otvetstvennost'ju "Neftekhimstart"

(54) **METHOD OF COMBINED PREPARATION OF ISOPRENE AND ISOBUTENE OR ALKENYL BENZENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: described is method of combined preparation of isoprene and isobutene or alkenyl benzene having 2-4 carbon atoms in alkyl group, liquid-phase oxidation of isobutene or alkyl benzene to form hydroperoxide, catalytic epoxidation of 2-methyl-2-butene by said hydroperoxide to form oxide 2-methyl-2-butene and alcohol and transformation thereof into isoprene and isobutene, or alkyl benzene respectively, and separation of reaction mixtures are carried out in zones: in this case, 2-methyl-2-butene is prepared by combination of at least processes of dehydrogenation of isopentane, catalytic isomerization when 2-methyl-1-butene is dehydrogenated into 2-methyl-2-butene and, rectification of mixtures resulting from dehydrogenation and isomerization, 2-methyl-1-butene being isomerized directly in dehydrogenation unit into which mixture is recycled after distillation from 2-methyl-2-butene said mixture containing preferably isopentane and 2-methyl-1-butene, or by contacting stream containing 2-methyl-butene and optionally isopentane and 2-methyl-2-butene with acid catalyst at 50-100 C, preferably in the presence of alcohol and/or water follows by

subsequent or simultaneous rectification from 2-methyl-2-butene, optionally by subsequent decomposition of alky-tert-pentyl ether at 60-130 C formed in zone of contacting with acid catalyst, recycling isopentane containing stream into dehydrogenation zone, and said alcohol into zone of contacting with acid catalyst, separated steam of 2-methyl-2-butene is reacted with hydroperoxide solution resulting from oxidation of isobutene or alkyl benzene in the presence of epoxidation catalyst to give oxide of 2-methyl-2-butane and tert-butanol or alkyaromatic alcohol which are the converted into desired monomers. EFFECT: simplified process and lower power consumption. 8 cl, 1 dwg, 6 ex



RU 2 170 225 C2

RU 2 170 225 C2

Изобретение относится к области получения изопрена и моновинилсодержащих мономеров.

Известен способ получения изопрена путем каталитического газофазного дегидрирования изопентана и изопентенов при высоких температурах (530-650°C), включающий разделение изопентан-изопентеновых и изопентен-изопреновых смесей экстрактивной ректификацией с полярным разделяющим агентом (обычно N, N-диметилформамидом) [П.А.Кирличников, М.В.Береснев, Л.М.Попова Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука, Л., Химия, 1986, с.53-70].

Недостатком этого способа является сложность технологической части и чрезвычайно высокая энергоемкость, в особенности в зонах разделения углеводородных смесей экстрактивной ректификацией и в зоне дегидрирования изопентенов.

Известен способ получения изопрена из изопентана [US Patent N 3391214 от 02.07.1968], согласно которому изопентан подвергают жидкофазному окислению с получением раствора трет-пентилгидропероксида, раствор трет-пентилгидропероксида контактируют в зоне эпоксирирования с 2-метил-2-бутеном в присутствии катализатора с образованием оксида 2-метил-2-бутена и трет-пентанола, из реакционной смеси выделяют как минимум потоки с преимущественным содержанием изопентана, возвращаемого в зону жидкофазного окисления, 2-метил-2-бутена, возвращаемого в зону эпоксирирования, трет-пентанола, подвергаемого дегидратации с возвращением 2-метил-2-бутена в зону эпоксирирования и оксида 2-метил-2-бутена, подвергаемого катализируемому превращению в изопрен.

Недостатком способа является низкая конверсия (~ 7-10%) изопентана при его окислении в гидропероксид и значительное превращение изопентана (в особенности при попытке повысить его конверсию) в побочные продукты, поскольку в изопентане окислению подвергается не только "третичный" углеродный атом в положении "2", но и соседний с ним углеродный атом в положении "3".

Как предыдущие цитированные способы, способ по US Pat 3391214 не позволяет одновременно получать изопрен и моновинилсодержащие мономеры.

Известен также способ [Пат. Франции N 2045074, 26.02.1971] одновременного получения алкадиена(ов), в частности изопрена, и моновинилсодержащих мономеров, в частности изобутена или алкенилбензола(ов), включающий раздельное жидкофазное окисление исходных углеводородов с образованием гидропероксидов и частично спиртов (например, окисление изопентана в одной реакционной зоне и окисление изобутана или алкенилбензола в другой реакционной зоне) с последующей совместной переработкой продуктов окисления и рециркулируемого 2-метил-2-бутена в зоне эпоксирирования, дегидратацию образующихся спиртов с получением моновинилсодержащего мономера и 2-метил-2-бутена,

рециркулируемого в зону эпоксирирования, превращение образующегося в зоне эпоксирирования оксида 2-метил-2-бутена в изопрен и разделение реакционных смесей.

Указанный способ наиболее близок к предлагаемому нами.

Недостатком способа, помимо его сложности, является то, что на стадии жидкофазного окисления изопентана (2-метилбутана) не удается достичь достаточно селективного образования трет-пентилгидропероксида и трет-пентанола, т. к. одновременно с окислением углеродного атома в положении "2" происходит окисление углеродного атома в положении "3". Скорость окисления изопентана и его конверсия являются низкими, что требует большего объема нержавеющей оборудования и значительных энергозатрат.

Нами предлагается способ совместного получения изопрена и изобутена или алкенилбензола из изопентана и изобутана или алкенилбензола с числом углеродных атомов в алкильной группе от 2 до 4, включающий зоны, и в которых осуществляют жидкофазное окисление изобутана или алкенилбензола с образованием гидропероксида, каталитическое эпоксирирование 2-метил-2-бутена указанным гидропероксидом, превращение образующегося в зоне эпоксирирования оксида 2-метил-2-бутена в изопрен, дегидратацию образующегося в зоне эпоксирирования спирта в изобутен или алкенилбензол и разделение реакционных смесей, образующихся в указанных реакционных зонах, заключающийся в том, что 2-метил-2-бутен получают путем сочетания как минимум процессов дегидрирования изопентана, каталитической изомеризации образующегося при дегидрировании 2-метил-1-бутена в 2-метил-2-бутен, и ректификации смесей, образующихся при дегидрировании и изомеризации, причем изомеризацию 2-метил-1-бутена осуществляют непосредственно в узле дегидрирования, куда возвращают смесь после отгонки от 2-метил-2-бутена, содержащую преимущественно изопентан и 2-метил-1-бутен, и/или путем контактирования потока, содержащего 2-метил-1-бутен и возможно изопентан и 2-метил-2-бутен, с кислым катализатором при 50-100°C предпочтительно в присутствии спирта и/или воды с последующей или одновременной ректификацией от 2-метил-2-бутена, возможно последующим разложением образующегося в зоне контактирования с кислым катализатором алкил-трет-пентилового эфира при 60-130°C, возвращением изопентаносодержащего потока в зону дегидрирования и указанного спирта в зону контактирования с кислым катализатором, выделенный поток 2-метил-2-бутена подвергают взаимодействию с раствором гидропероксида, получаемого при окислении изобутана или алкенилбензола, в присутствии катализатора эпоксирирования с образованием окиси 2-метил-2-бутена и трет-бутанола или алкилароматического спирта, которые далее превращают в целевые мономеры.

Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что полученную после дегидрирования изопентана изопентан-изопентеновую смесь подвергают в

присутствии кислого катализатора противоточному контактированию с нетретичным спиртом C_3-C_6 , подаваемым в количестве выше стехиометрического по отношению к сумме изопентенов, в системе реакционно-ректификационного типа и сверху выводят изопентансодержащий поток, возвращаемый в зону дегидрирования, а снизу выводят поток, содержащий C_3-C_6 -нетретичный алкил-трет-пентиловый эфир, который далее разлагают в присутствии кислого катализатора с получением потока изопентенов, имеющего повышенное содержание 2-метил-2-бутена, от которого затем отгоняют 2-метил-1-бутен, а 2-метил-2-бутен направляют в зону эпоксицирования.

Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что из реакционной смеси, получаемой при окислении изобутана или алкилбензола до подачи ее в зону эпоксицирования, отгоняют как минимум часть неокисленного углеводорода или смеси неокисленных углеводородов, которую возвращают в зону окисления.

Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что смесь, полученную при окислении изобутансодержащего сырья, возможно после удаления кислот, смешивают с 2-метил-2-бутеном, после чего отгоняют как минимум часть изобутана, которую возвращают в зону окисления, а оставшуюся смесь подают в зону эпоксицирования.

Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что выделенный из эпоксицирата поток, содержащий преимущественно оксид 2-метил-2-бутена, подвергают каталитическому разложению при повышенной температуре, предпочтительно в присутствии водяного пара, с последующим выделением изопрена из реакционной смеси.

Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что оксид 2-метил-2-бутена первоначально превращают в ненасыщенный спирт изомеризацией в присутствии катализатора с преобладающими основными свойствами или в гликоль путем гидратации в присутствии щелочного или кислого катализатора с последующей дегидратацией полученного ненасыщенного спирта или гликоля в изопрен в присутствии кислого катализатора.

Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что в качестве кислого катализатора используют сульфокатионит в H^+ -форме.

Изложенные выше варианты, соответствующие пп.2-7 формулы изобретения, являются зависимыми только от основного способа, изложенного в п. 1 формулы изобретения. Они могут использоваться в различных комбинациях при соблюдении сути, изложенной в п.1 формулы изобретения.

В качестве катализаторов в зоне дегидрирования потока, содержащего преимущественно изопентан, могут использоваться различные катализаторы дегидрирования, предпочтительно содержащие оксид алюминия и металлы переменной валентности, например хром, платину, палладий, никель. Дегидрирование может осуществляться в различных реакторах непрерывного или периодического (периодической окислительной регенерацией

или разогревом) действия, в которых катализатор находится в стационарном или взвешенном ("псевдокипящем") состоянии.

В качестве кислого(ых) катализатора(ов) при изомеризации 2-метил-1-бутена в 2-метил-2-бутен, при разложении образующего(их)ся эфира(ов) и при дегидратации спирта(ов), в том числе спирта, образующегося в зоне эпоксицирования 2-метил-2-бутена гидропероксидом, а также ненасыщенного спирта или гликоля, образующихся в вариантах превращения оксида 2-метил-2-бутена в изопрен, могут использоваться различные кислые катализаторы, например жидкие минеральные кислоты, твердые кислоты, кислые катиониты, высококремнистые цеолиты, палладий или платина на носителе, причем наиболее предпочтительно использование высококислотных катионитов, в частности сульфокатионитов.

Окисление изобутана и алкилбензола(ов) может осуществляться кислородом, в том числе кислородом, содержащимся в воздухе или в различных азотокислородных смесях, в отсутствие катализатора или в присутствии различных катализаторов окисления, например фталоцианинов, ферроценов и т.п.

В зоне эпоксицирования 2-метил-2-бутена гидропероксидом(ами) могут использоваться различные известные катализаторы эпоксицирования, предпочтительно содержащие соединения молибдена, в частности катализаторы, содержащие гликоляты молибдена.

Для каталитического разложения оксида 2-метил-2-бутена при повышенной температуре могут использоваться различные подходящие для этой цели катализаторы, например катализаторы, содержащие соединения бора и/или стронция, и/или фосфорную кислоту на твердом носителе.

При превращении оксида 2-метил-2-бутена в изопрен на промежуточной стадии изомеризации оксида в ненасыщенный спирт могут использоваться различные катализаторы, содержащие соединения лития, хрома, молибдена, железа, олова, кобальта. Наиболее предпочтительно использование катализаторов, содержащих соли лития, например фосфат(ы) лития, возможно в апротонных полярных органических растворителях, например N-метилпирролидоне.

На промежуточной стадии гидратации оксида 2-метил-2-бутена в гликоль могут использоваться различные кислые катализаторы, например сульфокатиониты в H^+ -форме, или щелочные катализаторы, например гидроокиси натрия, калия, лития.

Использование изобретения иллюстрируется чертежом и примерами. Чертеж и примеры не исчерпывают всех возможных вариантов осуществления изобретения и возможны иные технические решения при соблюдении сути изобретения, изложенной в формуле изобретения.

Согласно чертежу исходный поток F_1 , содержащий преимущественно изопентан (ИП), совместно с рецикловым потоком, в котором преобладает ИП (совместный поток 1) подвергают дегидрированию в узле Д-1 и из образующегося контактного газа (поток 2) выделяют поток 3, содержащий преимущественно смесь изопентана и

изопентенов, главным образом 2-метил-2-бутена (2М2Б) и 2-метил-1-бутена (2М1Б).

Указанный поток 3 подвергают переработке по одному из четырех вариантов.

В варианте I в колонне Р сверху выводят поток 4, содержащий преимущественно ИП и 2М1Б, который возвращают по линии 4 в узел Д-1, а снизу - поток 5, содержащий преимущественно 2М2Б, направляемый далее по линии 7' в систему получения изопрена через промежуточное эпосидирование 2М2Б и получение окиси 2-метил-2-бутена (в узел эпосидирования Э и/или ректификационную колонну Р3).

В варианте II поток 3 направляют в узел изомеризации И, где происходит каталитическое превращение части 2М1Б в 2М2Б, предпочтительно в присутствии спирта и/или воды. Поток изомеризата (поток 5) подвергают ректификации в колонне Р1 и сверху ее выводят поток, содержащий преимущественно ИП и частично 2М1Б, который направляют в узел по линии 4 Д-1. Кубовый продукт колонны Р1 (поток 6) направляют в ректификационную колонну Р2, сверху которой выводят поток 7, содержащий преимущественно 2М2Б, направляемый в узел Э и/или колонну Р3. Снизу Р2 выводят поток 8, содержащий спирт(ы), и/или эфиры, и/или воду, который как минимум частично по линии 8 направляют в узел "И" (часть указанного кубового потока может быть выведена из системы по линии 8').

В варианте III поток 3 направляют в ректификационную колонну РР1, из которой выше подачи выводят поток 6, с повышенным содержанием 2М1Б, который направляют в узел изомеризации "И", из которого поток 6' с повышенным содержанием 2М2Б возвращают в РР1 в точку(и), расположенную(ые) не выше питания.

Как вариант, зона изомеризации с кислым крупнозернистым катализатором может быть размещена внутри колонны РР1.

Выше отбора потока 6 (или выше слоя катализатора при внутреннем размещении реакционной зоны) в РР1 подают поток 8, содержащий спирт(ы), и/или эфиры, и/или воду. Сверху РР1 выводят поток, содержащий преимущественно ИП, возвращаемый по линии 4 в узел Д-1. Снизу РР1 выводят поток 5, содержащий преимущественно 2М2Б и указанные спирт(ы), эфиры и/или воду, который направляют в ректификационную колонну Р2. Сверху Р2 выводят поток 7, содержащий преимущественно 2М2Б, направляемый в узел Э и/или колонну Р3, а снизу выводят поток 8, возвращаемый в РР1.

В варианте IV поток 3 направляют в реакционно-ректификационный аппарат РР1, содержащий как минимум выше точки питания кислый твердый катализатор, предпочтительно формованный сульфокатионит. Выше слоя катализатора вводят поток 6, содержащий преимущественно нетретичный спирт. Сверху РР1 выводят поток, содержащий преимущественно ИП, который по линии 4 возвращают в узел Д-1. Снизу РР1 выводят поток 5, содержащий эфиры, образуемые изопентенами со спиртом, и частично непрореагировавший спирт. Поток 5 подают в реакционно-ректификационный аппарат РР2, содержащий кислый твердый катализатор. Снизу РР2 выводят поток 6,

содержащий преимущественно спирт, а сверху - поток 6', содержащий преимущественно 2М2Б, и частично 2М1Б, который подают в ректификационную колонну Р. Сверху колонны Р выводят поток 8, содержащий преимущественно 2М1Б, возвращаемый в РР1, а снизу - поток 7, содержащий преимущественно 2М2Б, который направляют в узел Э и/или колонну Р3.

Исходный поток F₂ (поток 9), содержащий изобутан и/или алкилбензол, подвергают окислению кислородом или кислородсодержащей газовой смесью (поток 10) в узле окисления "О". Оксидат, содержащий раствор гидропероксида трет-бутила и/или алкилбензола(ов), по линии 11 направляют в узел эпосидирования Э и/или ректификационную колонну Р3 (предпочтительный вариант в случае использования изобутана в качестве окисляемого углеводорода). В последнем случае поток 11 (или его часть) возможно смешивают с потоком 2М2Б и сверху Р3 отгоняют поток 11а, содержащий преимущественно изобутан, который возвращают в узел окисления О, а снизу выводят поток 11б, направляемый в узел Э.

Поток эпосидата из узла Э по линии 12 направляют в узел разделения УР1, из которого выводят поток 13, содержащий преимущественно 2М2Б, возвращаемый в узел "Э", поток 14, содержащий преимущественно изобутан или алкилбензол, возвращаемый в узел "О", поток 15, содержащий преимущественно оксид 2М2-бутена, и возможно трет-бутанол, направляемый в узел превращения оксида 2М2-бутена в изопрен (узел ПО), и поток 16, содержащий преимущественно спирт(ы), образующий(е)ся из гидропероксида(ов) в процессе эпосидирования 2М2Б.

При использовании изобутана в качестве окисляемого углеводорода как вариант образовавшийся трет-бутанол полностью подают вместе с оксидом 2-метил-2-бутена по линии 15 в узел ПО, где наряду с превращением оксида 2-метил-2-бутена в изопрен, трет-бутанол дегидратируют в изобутен. В этом случае узлы Д-2 и УР3 не используют.

После превращения в узле ПО поток 17 направляют в узел разделения УР2, из которого выводят как минимум поток 18, содержащий преимущественно изопрен (ИПР), возможно поток 19, содержащий изобутен и поток(и), содержащий(е) побочные продукты (ПП) (поток 20) и воду (поток 20а).

Поток 16, содержащий спирт(ы), подают (если не реализуется вариант подачи трет-бутанола совместно с оксидом в узел ПО) в узел дегидратации Д-2. Часть потока может быть выведена по линии 16а.

Из узла дегидратации Д-2 реакционную смесь или отделенную от воды ее органическую часть (поток 21) подают в узел разделения УР-3, из которого выводят поток олефина(ов) (изобутена или алкилбензола) по линии 22 и поток(и) побочных продуктов ПП и возможно воды (линия 23).

Пример 1. В качестве сырья используют изопентан и изобутан. Переработку осуществляют в соответствии с чертежом, вариант 1.

Дегидрирование изопентана и одновременную изомеризацию 2М1Б в 2М2Б в

узле Д-1 осуществляют в присутствии "кипящего слоя" промышленного алюмохромового катализатора ИМ-2201 при 560°C.

В качестве ректификационной колонны Р используют колонну эффективностью 50 теор.тарелок, работающую с флегмовым числом 5,0.

Окисление изобутана в узле "О" осуществляют кислородом воздуха в отсутствие катализатора при 135°C.

Эпоксидирование 2М2Б трет-бутилгидропероксидом осуществляют в узле "Э" в присутствии катализатора, содержащего гликолят молибдена, при 90-100 °С.

В узел ПО направляют смесь, содержащую преимущественно окись 2-метил-2-бутена и трет-бутанол (поток 15), и осуществляют термокаталитическое превращение оксида 2М2Б в изопрен и трет-бутанола в изобутен в присутствии катализатора, содержащего фосфат бора, при 340°C.

Составы и количество основных потоков даны в табл. 1.

Пример 2. В качестве сырья используют изопентан и изобутан. Переработку осуществляют в соответствии с чертежом, вариант II.

Изомеризацию в узле "И" проводят в присутствии сульфокатионитного катализатора Амберлист-35 (статическая обменная емкость COE = 5,2 мг.экв/Н⁺). В составе потока, подаваемого в узел "И", поддерживают концентрацию 90% трет-пентенов и 0,2% воды. Температура изомеризации 70°C.

Поток 7, содержащий преимущественно 2М2Б, перед подачей в узел эпоксидирования смешивают с потоком оксида из узла "О" (поток 11), в колонне РЗ отгоняют поток изобутана (поток 11а), возвращаемый в узел окисления "О", и кубовую смесь, включающую 27,7% трет-бутилгидропероксида, 29,6% трет-бутанола и 20,5% 2М2Б, подают в узел эпоксидирования "Э" (катализатор на основе гликолята молибдена). Эпоксидат (поток 12) подвергают разделению в узле УР1. Поток 15, содержащий преимущественно окись 2М2Б и трет-бутанол, направляют в узел ПО, где подвергают термокаталитическому превращению на кислом гетерогенном катализаторе, содержащем фосфат бора. Реакционную смесь подвергают разделению в узле УР2, где, в частности, выделяют изопрен (поток 18) и изобутен (поток 19).

Подача сырья F₁ и F₂ составляет соответственно 1,0 т/ч и 1,44 т/ч.

В результате получают 0,53 т/ч изопрена и 1,27 т/ч изобутена.

Пример 3. В качестве сырья используют изопентан и изобутан. Переработку осуществляют в соответствии с чертежом, вариант III.

Дегидрирование в узле Д-1 осуществляют в двух реакторах в присутствии стационарного алюмохромового катализатора ДВ-3М при 550 °С циклическим переключением на максимальную регенерацию и разогрев катализатора.

Смесь углеводородов С₅ (поток 3) подвергают разделению в ректификационной колонне РР1, в верхнюю часть которой подают (в основном из куба последующей колонны Р2)

поток, содержащий преимущественно трет-пентанол в количестве, обеспечивающем его концентрацию в точке вывода бокового отбора 30-40 мас.%. Из РР1 выводят боковой поток 6, направляемый в узел изомеризации "И", содержащий сульфоанионитный катализатор Амберлист-15 (COE = 4,7). Изомеризацию проводят при 60-65 °С. Из узла "И" изомеризат возвращают в среднюю или нижнюю часть колонны РР1.

Отгоняемый в Р-2 поток 7 до подачи в узел "Э" смешивают с потоком 11 с последующей отгонкой потока изобутана (11а) в колонне РЗ. В узле "Э" используют катализатор, содержащий алколяты молибдена.

В узле УР1 из реакционной смеси (поток 12) выделяют поток 15, содержащий преимущественно окись 2-метил-2-бутена и поток 16, содержащий преимущественно трет-бутанол. Отделение оксида 2-метил-2-бутена от трет-бутанола осуществляют с помощью ректификации в присутствии воды в качестве селективного агента.

В потоке 15 окись 2-метил-2-бутена первоначально подвергают изомеризации в ненасыщенный спирт в присутствии катализатора на основе фосфата лития при 250°C, а затем осуществляют дегидратацию образующегося спирта в присутствии сульфоанионитного катализатора в Н⁺-форме при 90°C.

В потоке 16 осуществляют дегидратацию трет-бутанола в реакционно-ректификационном аппарате, содержащем формованный с полипропиленом сульфоанионитный катализатор КУ-2ФПП (COE = 3,3) при 70-80°C. Подача сырья F₁ и F₂ составляет соответственно 1,0 т/ч и 1,9 т/ч. В результате получают 0,50 т/ч изопрена и 1,73 т/ч изобутена.

Пример 4. В качестве сырья используют изопентан и изобутан. Переработку осуществляют в соответствии с чертежом, вариант IV.

Дегидрирование изопентана в узле Д-1 осуществляется на платинусодержащем катализаторе при 540°C. Поток 3 подвергают противоточному контактированию с н-бутанолом (поток 6) в реакционно-ректификационном аппарате РР1, содержащем формованный сульфоанионитный катализатор КИФ (COE = 3,6). Н-бутанол подают в мольном отношении к сумме изопентенов 1,5:1. В реакционной зоне поддерживают температуру 60-70°C. Сверху выводят поток 4, содержащий практически концентрированный изопентан, возвращаемый в Д-1. Из куба выводят поток, содержащий н-бутил-трет-пентильный эфир и частично н-бутанол, который направляют в реакционно-ректификационный аппарат РР2, также содержащий катализатор КИФ.

Сверху РР2 выводят смесь изопентенов, содержащую ~ 85% 2М2Б и ~ 15% 2М1Б, которую далее разделяют в колонне Р, и поток 8, содержащий преимущественно 2М1Б, возвращают в РР1.

Из эпоксидата (поток 12) в узле УР1 выделяют, в частности, поток 15, содержащий окись 2М2Б и трет-бутанол, направляемый в узел ПО. Превращение окиси 2М2Б осуществляют путем гидратации ее в гликоль С₅ в присутствии 1% гидроокиси калия при

90 °С, а затем дегидратируют образовавшийся гликоль и трет-бутанол при 110°С в реакционно-ректификационном аппарате в присутствии сульфоионитного катализатора КУ-2ФПП. В узле УР2 из полученной при дегидратации смеси выделяют изопрен и изобутен.

Подача сырья F_1 и F_2 составляет соответственно 1,0 т/ч и 1,52 т/ч.

В результате получают 0,50 т/ч изопрена и 1,27 т/ч изобутена.

Пример 5. В качестве сырья используют изопентан (F_1) и этилбензол (P_2). Переработку осуществляют в соответствии с чертежом, вариант III.

Этилбензол подвергают окислению кислородоазотной смесью (50% кислорода) в узле "О" при 55°С. Проводят эпоксидование 2-метил-2-бутена полученной гидроперекисью этилбензола в присутствии катализатора, содержащего гликолят молибдена, при 90-100 °С. В результате эпоксибования образуется окись 2-метил-2-бутена и метилфенилкарбинол.

Реакционную смесь разделяют в узле разделения УР1 и поток 15, содержащий преимущественно окись 2-метил-2-бутена, подвергают термокаталитическому превращению в изопрен при 350°С в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего стронций, с последующим выделением изопрена.

Поток 16, содержащий преимущественно метилфенилкарбинол, подвергают дегидратации в узле Д-2 в присутствии кислого гетерогенного катализатора - активного оксида алюминия при 280°С, после чего в узле Р3 из реакционной смеси выделяют стирол.

Подача сырья F_1 и F_2 составляет соответственно 1,0 т/ч и 1,51 т/ч.

Составы и количество основных потоков даны в табл. 2

В результате получают 0,54 т/ч изопрена и 1,36 т/ч стирола.

Пример 6. В качестве сырья используют изопентан (F_1) и изопропилбензол (F_2). Переработку осуществляют в соответствии с чертежом, вариант III с использованием катализаторов и температур в реакционных зонах, аналогичных используемым в примере 5.

Подача F_1 и F_2 составляет соответственно 1,0 т/ч и 1,54 т/ч.

В результате получают 0,54 т/ч изопрена и 1,38 т/ч α -метилстирола.

Составы и количество основных потоков даны в табл. 3.

Формула изобретения:

1. Способ совместного получения изопрена и изобутена или алкенилбензола из изопентана и изобутана или алкилбензола с числом углеродных атомов в алкильной группе 2 - 4, включающий зоны, в которых осуществляют жидкофазное окисление изобутана или алкилбензола с образованием гидропероксида, каталитическое эпоксидование 2-метил-2-бутена указанным гидропероксидом, превращение образующегося в зоне эпоксибования оксида 2-метил-2-бутена в изопрен, дегидратацию образующегося в зоне эпоксибования спирта в изобутен или

алкенилбензол и разделение реакционных смесей, образующихся в указанных реакционных зонах, отличающийся тем, что 2-метил-2-бутен получают путем сочетания как минимум процессов дегидрирования изопентана, каталитической изомеризации образующегося при дегидрировании 2-метил-1-бутена в 2-метил-2-бутен и ректификации смесей, образующихся при дегидрировании и изомеризации, причем изомеризацию 2-метил-1-бутена осуществляют непосредственно в узле дегидрирования, куда возвращают смесь после отгонки от 2-метил-2-бутена, содержащую преимущественно изопентан и 2-метил-1-бутен, и/или путем контактирования потока, содержащего 2-метил-1-бутен и возможно изопентан и 2-метил-2-бутен, с кислым катализатором при 50 - 100°С предпочтительно в присутствии спирта и/или воды с последующей или одновременной ректификацией от 2-метил-2-бутена, возможно последующим разложением образующегося в зоне контактирования с кислым катализатором алкил-трет-пентилового эфира при 60 - 130°С, возвращением изопентансодержащего потока в зону дегидрирования и указанного спирта в зону контактирования с кислым катализатором, выделенный поток 2-метил-2-бутена подвергают взаимодействию с раствором гидропероксида, получаемого при окислении изобутана или алкилбензола, в присутствии катализатора эпоксибования с образованием окиси 2-метил-2-бутена и трет-бутанола или алкилароматического спирта, которые далее превращают в целевые мономеры.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полученную после дегидрирования изопентана изопентан-изопентеновую смесь подвергают в присутствии кислого катализатора противоточному контактированию с нетретичным спиртом C_3-C_6 , подаваемым в количестве выше стехиометрического по отношению к сумме изопентенов, в системе реакционно-ректификационного типа и сверху выводят изопентансодержащий поток, возвращаемый в зону дегидрирования, а снизу выводят поток, содержащий C_3-C_6 -нетретичный алкил-трет-пентильный эфир, который далее разлагают в присутствии кислого катализатора с получением потока изопентенов, имеющего повышенное содержание 2-метил-2-бутена, от которого затем отгоняют 2-метил-1-бутен, а 2-метил-2-бутен направляют в зону эпоксибования.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что из реакционной смеси, получаемой при окислении изобутана или алкилбензола до подачи ее в зону эпоксибования, отгоняют как минимум часть неокисленного углеводорода или смеси неокисленных углеводородов, которую возвращают в зону окисления.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что смесь, полученную при окислении изобутансодержащего сырья, возможно после удаления кислот смешивают с 2-метил-2-бутеном, после чего отгоняют как минимум часть изобутана, которую возвращают в зону окисления, а оставшуюся смесь подают в зону эпоксибования.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что выделенный из эпоксидата поток, содержащий

преимущественно оксид 2-метил-2-бутена, подвергают каталитическому разложению при повышенной температуре предпочтительно в присутствии водяного пара с последующим выделением изопрена из реакционной смеси.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что оксид 2-метил-2-бутена первоначально превращают в ненасыщенный спирт изомеризацией в присутствии катализатора с

преобладающими основными свойствами или в гликоль путем гидратации в присутствии щелочного или кислого катализатора с последующей дегидратацией полученного ненасыщенного спирта или гликоля в изопрен в присутствии кислого катализатора.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве кислого катализатора используют сульфокатионит в H^+ -форме.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2 1 7 0 2 2 5 C 2

RU 2 1 7 0 2 2 5 C 2

Таблица 1

Пример 1 (чертеже 1, вариант I). Получение изопрена и изобутена.

	Нумерация, состав (мас.%) и масса потоков									
	F ₁	F ₂	3	4	5	116	12	15	18	19
Изопентан	99,0		61,3	77,5	0,1	0,04	0,4	0,03		
3-М-1-бутен			1,7	2,2	0,8	0,3	3,5	0,3	0,1	
2-М-1-бутен			12,5	15,6	98,0	1,7	19,3	1,4	0,4	0,05
2-М-2-бутен			21,0	4,0		22,8	13,8			
Изобутан		99,1				43,0				
Гидроперекись трет. бутила							22,7	35,5		
Окись 2-М-2-бутена							36,4	56,9		
Трет-бутанол									99,5	
Изопрен										0,14
Изобутен	1,0	0,07	3,5	0,7	1,1	0,04	0,02	0,03		99,8
Прочие	1,0	0,83	2,55	1,77	0,72	4,3	3,8	5,9		0,01
Величина потока, т/ч		1,07				2,02	3,49	2,24	0,53	0,95

Таблица 2

Пример 5 (чертеже 1, вариант III). Получение изопрена и стирола

	Нумерация, состав (мас.%) и масса потоков									
	F ₁	F ₂	3	4	7	116	15	16	18	22
Изопентан	99,8		63,4	90,6	0,1		0,08			
2-М-1-бутен			11,5	6,1	0,9		0,76		0,1	
2-М-2-бутен			20,1	2,4	98,4		0,5		0,4	
Этилбензол		99,8				43,1	0,47	0,8		0,08
Ацетофенон						7,5	0,15	0,0		
Гидроперекись этилбензола						45,2				
Окись 2-М-2-бутена						0,14	98,4			
Метилфенилкарбинол						3,3		95,3		
Изопрен									99,5	
Стирол	0,2	0,2	5,0	0,9	0,6	0,01		3,9		99,82
Прочие	1,0	1,51	2,5	1,71	0,74	0,73	0,87	1,68	0,54	0,10
Величина потока, т/ч						3,16				1,36

Т а б л и ц а 3

Пример 6 (чертеже 1, вариант III). Получение изопрена и α -метилстирола

	Нумерация, состав (мас.%) и масса потоков										
	F ₁	F ₂	3	4	7	11б	15	16	18	22	
Изопентан	99,8		63,4	90,6	0,1		0,1				
2-М-1-бутен			11,5	6,1	0,9		0,8		0,1		
2-М-2-бутен			20,1	2,4	98,4		0,5		0,4		
Изопропилбензол		99,8				39,4	0,4	0,7		0,08	
Гидроперекись изопропилбензола						49,8		0,4			
Окись 2-М-2-бутена						8,0	98,2	0,4			
Диметилфенилкарбинол								91,8	99,5		
Изопрен											
α -метилстирол	0,2	0,2	5,0	0,9	0,6	2,8		7,1		99,82	
Прочие	1,0	1,54	2,5	1,71	0,74	3,15	0,86	1,80	0,54	0,10	
Величина потока, т/ч										1,38	