

А. Г. Ликумович, Е. Н. Черезова, С. Н. Седова,
А. В. Деев, И. Д. Магсумов, А. В. Ерков

К ВОПРОСУ О ВЫДЕЛЕНИИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Ключевые слова: циклопентадиен, дициклопентадиен, выделение, полимеризация.

Определены оптимальные условия всех стадий выделения дициклопентадиена (ДЦПД), включая стадию димеризации циклопентадиена, содержащегося в сырьевом потоке, концентрирования ДЦПД методом двухступенчатой ректификации, ректификации, повторной мономеризации и димеризации. Показано, что полученный ДЦПД, пригоден для процесса метатезисной полимеризации.

Keywords: cyclopentadiene, dicyclopentadiene, release, polymerization.

The optimal conditions of all stages of the dicyclopentadiene' (DCPD) release, including the stage of cyclopentadiene' dimerization, which is contained in the feed stream, the stage of DCPD' concentrating using two-stage distillation, the rectification stage, the re monomerization stage and the dimerization stage, were revealed. It was shown that the derived DCPD is suitable for the process of metathesis polymerization.

Введение

Циклопентадиен (ЦПД) и его товарная форма дициклопентадиен (ДЦПД) привлекают внимание исследователей на протяжении не одного десятилетия. Это объясняется тем, что ЦПД обладает высокой реакционной способностью и может служить реагентом для синтеза многих органических продуктов с практически полезными свойствами [1 - 10].

Наиболее привлекательным направлением использования ДЦПД в настоящее время является получение на его основе нового полимера (полиДЦПД) по каталитической реакции метатезиса [11, 12]. ПолиДЦПД отличается высокой прочностью, устойчивостью при низких и высоких температурах, стойкостью к воздействию химически агрессивных сред. Однако производство полиДЦПД в России опирается исключительно на импортное сырье и катализатор.

К настоящему времени разработан способ получения отечественного катализатора для полимеризации ДЦПД [13, 14], что следует трактовать как первый этап на пути создания отечественной промышленной технологии производства полиДЦПД. Однако серьезным препятствием для внедрения разработки является отсутствие ДЦПД с концентрацией 98 %, который требуется для процесса полимеризации [15 - 21]. Вышесказанное свидетельствует об актуальности решения задачи получения ДЦПД полимеризационной чистоты.

В качестве сырья для получения ДЦПД можно рассматривать жидкие фракции пиролиза нефти, а также коксохимических производств, в которых содержится до 20 - 30 % ЦПД. Учитывая известную близость химического состава двух источников сырья ЦПД, перспективным становится выделение его в одной технологической схеме. Выше сказанное стимулировало проведение исследования с использованием двух производственных потоков для получения в перспективе ДЦПД требуемой чистоты.

Экспериментальная часть

Составы исходного сырья и компонентов на всех стадиях выделения ДЦПД определены хроматографическим методом на газовых хроматографах Vega series II 6300 и Mega 5300.

Конверсия (К) и селективность (S) [22] рассчитываются по формулам.

$$K = \frac{n_{\text{цпд с.}} - n_{\text{цпд р.м.}}}{n_{\text{цпд с.}}} 100\% \quad (1)$$

где $n_{\text{цпд с.}}$ - количество реагента (ЦПД) в исходной смеси, г; $n_{\text{цпд р.м.}}$ - количество реагента (ЦПД) в реакционной смеси, выходящей из аппарата, г.

$$S = \frac{n_{\text{дцпд р.м.}} - n_{\text{дцпд с.}}}{n_{\text{цпд с.}} - n_{\text{цпд р.м.}}} 100\% \quad (2)$$

где $n_{\text{дцпд р.м.}}$ и $n_{\text{дцпд с.}}$ - содержание ДЦПД в реакционной массе и сырье, % мас.; $n_{\text{цпд р.м.}}$ и $n_{\text{цпд с.}}$ - содержание ЦПД в реакционной массе и сырье, % мас.

Результаты и их обсуждение

Выделение ДЦПД предполагало осуществление ряда последовательных стадий, первой из которых является димеризация ЦПД, содержащегося в поступающем сырье, за которой следуют концентрирование ДЦПД с отгонкой легких углеводородов, мономеризация ДЦПД-сырца; селективная димеризация фракции ЦПД и выделение ДЦПД-ректификата.

Ранее в работах [23, 24] нами было показано, что оптимальными температурными условиями процесса димеризации сырья следует принять температуру 100 - 110 °С и проводить данную стадию в течение 3 часов. Предпочтительно использование сырья с содержанием суммарно ЦПД и ДЦПД не менее 16 %мас.

Следующая стадия технологического процесса заключается в концентрировании ДЦПД. Неоднородность состава димеризата с первой стадии (таблица 1), содержащего углеводороды, с температурами кипения от 30 °С до 150 °С (причем ≈ 70 - 80 % углеводородов кипят до 50 °С) и низкая концентрация целевого компонента не позволили на одной ректификационной колонне достичь высокой концентрации ДЦПД. Поэтому в лабораторных условиях концентрирование ДЦПД проведено методом двухступенчатой ректификации: первая ступень включала отгонку легких углеводородов, кипящих в интервале ≈ 20 - 35 °С; вторая ступень представляла собой азео-

тропную ректификацию C_5 -диенов и концентрирование ДЦПД в кубе колонны. В качестве разделяющего агента использовали метанол, который образует с C_5 -диенами азеотроп с температурой кипения $37\text{ }^\circ\text{C}$ [25].

Состав полученного кубового продукта первой ступени ректификации приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав исходного димеризата и кубового продукта первой ступени ректификации

Состав	Димеризат	Кубовый остаток первой ступени ректификации*
Компонент	% мас.	
Σ легких угл-в до ЦПД, в т.ч. ΣC_5 -диенов	76,48	64,13
ЦПД	29,52	29,15
	3,63	2,38
Σ угл-в между ЦПД и ДЦПД	3,28	4,26
ДЦПД	16,37	28,78
Тяж. ост.	0,24	0,46

* Условия ректификации: ректификационная колонна, состоящая из 1 тарги, эффективность 30 теоретических тарелок, $T_{\text{верха}} = 23 - 35\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{куба}} = 30 - 50\text{ }^\circ\text{C}$ (Флег. число = 1, давление атм.).

Кубовый продукт с первой ступени ректификации после смешивания с метанолом подавался на вторую ступень. Мольное соотношение «метанол: ΣC_5 -диенов», позволяющее наиболее полно удалить легкие углеводороды, согласно ранее полученным данным, составляет 1:1,5 [26]. Целевая фракция в точке $110\text{ }^\circ\text{C}$ по кубу колонны имела состав, указанный в таблице 2. Выход ДЦПД-концентрата от загрузки составил 19,22 % мас.

Варьирование количества ДЦПД в исходном сырье, поступающем на стадию азеотропной ректификации, показало, что при содержании в димеризате менее 15 - 16 % мас. ДЦПД (состав 2) не позволяет сконцентрировать его методом двухступенчатой ректификации до 90 % (таблица 2). Регулирование количества ДЦПД в исходном сырье может быть осуществлено путем изменения соотношения исходных нефтехимического и коксохимического потоков. Выход ДЦПД на данной стадии составляет 86,6 % мас. на исходную сумму целевых компонентов.

Следующая стадия технологического процесса - жидкофазная мономеризация ДЦПД-концентрата, выделенного на стадии азеотропной ректификации осуществлялась в кубе ректификационной колонны при температуре $160 - 220\text{ }^\circ\text{C}$. Процесс мономеризации является экзотермическим, что приводит к локальным перегревам и как следствие нецелевому расходованию в ходе проведения мономеризации ДЦПД-сырца. Для уменьшения локальных перегревов реакционной смеси и снижения процесса смолообразования использован прием проведения стадии мономеризации ДЦПД в среде ингибиторов-разбавителей [27]. Было установлено, что смолообразование достаточно эффективно тормозят за-

мещенные фенолы (таблица 3). Причем наиболее результативно ингибирует процессы смолообразования смесь алкил- и арилфенолов, взятых в соотношении 50-70:30-50. Усиление действия фенольных ингибиторов в композиции происходит, по-видимому, вследствие формирования синергического стабилизирующего эффекта. Подобные факты в научной литературе известны [28]. Ингибиторы термополимеризации следует вводить в количестве 15 - 20 % от количества.

Таблица 2 - Состав исходного димеризата и кубового продукта второй ступени ректификации*

№ состава	1	
	Исходный димеризат	Ректификат
Компонент	Содержание, %мас.	
Σ легких угл-в до ЦПД, в т.ч. ΣC_5 -диенов	76,49	0,37
ЦПД	29,52	-
	3,63	0,02
Σ угл-в между ЦПД и ДЦПД	3,28	7,69
в т.ч. Σ содимеров	0,32	4,77
ДЦПД	16,37	90,35
Тяж. ост.	0,24	1,57
	2	
Σ легких угл-в до ЦПД, в т.ч. ΣC_5 -диенов	87,01	0,35
ЦПД	29,10	-
	5,55	0,01
Σ угл-в между ЦПД и ДЦПД	1,59	14,05
в т.ч. Σ содимеров	0,44	9,76
ДЦПД	5,84	83,55
Тяж. ост.	0,013	2,04

* Условия ректификации: $T_{\text{верха}} = 35 - 60\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{куба}} = 45 - 110\text{ }^\circ\text{C}$; флегмовое число - 1; давление - 1 атм.; число теоретических тарелок - 30.

Введение в реакционную зону высококипящего разбавителя-ингибитора радикальной полимеризации, позволяет повысить выход целевой фракции до 85 - 91 %, и селективность процесса до 86 - 92,3 %, соответственно. Оптимальными условиями стадии мономеризации следует принять температуру паров $36 - 41\text{ }^\circ\text{C}$; температуру куба $180 - 220\text{ }^\circ\text{C}$.

Для повышения чистоты целевого продукта проведена повторная мономеризация ДЦПД-концентрата с последующей селективной димеризацией фракции ЦПД. Стадию селективной димеризации осуществляли в более мягких температурных условиях от 60 до $90\text{ }^\circ\text{C}$. Как видно из таблицы 4, увеличение температуры процесса до $90\text{ }^\circ\text{C}$ и времени пребывания реакционной массы в зоне реакции до 4 часов приводит к повышению конверсии ЦПД, но при этом значительно снижается селективность процесса по целевому продукту.

Таблица 3 – Условия мономеризации ДЦПД-концентрата и составы выделенных фракций

Условия Эксперимента	№ опыта				
	1	2	3	4	5
	T _{вер.} =36-41°C T _{куба} =160-180°C, инерт	T _{вер.} =36-41°C T _{куба} =160-220°C, инерт	T _{вер.} =38-40°C T _{куба} =160-220°C, 20% АО-20*	T _{вер.} =38-40°C T _{куба} =160-220°C, 20% АО-21**	T _{вер.} =36-41°C T _{куба} =160-220°C, 20% смеси АО-20 (30): АО-21 (70)
Σ легких УВ до ЦПД	2,16	2,26	3,42	1,78	2,17
ЦПД	87,40	89,36	93,64	91,87	94,55
Σ УВ между ЦПД и ДЦПД	5,02	5,02	1,92	4,66	1,47
ДЦПД	5,01	3,32	1,02	1,68	1,79
Тяжелый остаток	0,65	0,03	-	0,01	0,02
Выход фракции ЦПД, %	75,3	78,5	85,2	86,5	91,0
Селективность, %	76,4	79,6	86,0	88,9	92,3

АО-20* - смесь метилбензилированных фенолов, получаемых каталитическим взаимодействием фенола со стириолом; АО-21** - смесь моно-, дизацетиленных алкилфенолов, является продуктом алкилирования фенола изомерами диизобутилена

Таблица 4 – Условия стадии димеризации фракции ЦПД и составы выделенных фракций

Хроматографический состав, %	Условия эксперимента			
	-	T = 70 °C τ = 3 ч	T = 80 °C τ = 3 ч	T = 90 °C τ = 3 ч
	Концентрация, % мас.			
	Исходное сырье стадии	Димеризат	Димеризат	Димеризат
Σ легких УВ до ЦПД	3,42	2,58	2,73	2,77
ЦПД	93,64	10,35	3,43	1,31
Σ УВ м/у ЦПД и ДЦПД	1,92	4,79	5,41	6,78
Тяжелый остаток	1,02	80,35	86,22	85,69
	-	1,93	2,21	3,45
Конверсия ЦПД, %		88,9	96,3	98,6
Селективность, %		95,2	94,4	91,7

При понижении температуры димеризации от 80 до 60 °C наблюдалось уменьшение количества олигомеров ЦПД, однако одновременно снижалась конверсия ЦПД от 96,3 % до 76,6 % (τ = 3 ч.) (таблица 4). Сокращение времени пребывания сырья в реакционной зоне до 1 часа также понижает конверсию ЦПД до ~ 80 %.

За оптимальные режимы димеризации фракции ЦПД приняты: температура 80 °C при времени реакции 3 ч. При этих условиях конверсия ЦПД и селективность по целевому продукту на этой стадии достаточно высоки и составляют 94 и 97 %, соответственно. Концентрация ДЦПД в димеризате порядка 90 - 92 % мас.

Стадия выделения ДЦПД-ректификата проводилась в две ступени: 1-я ступень – отгонка остаточного количества легких УВ и непрореагировавшего ЦПД при температуре куба до 105 °C и остаточном давлении 300 мм.рт ст. позволяет наиболее полно удалить их из фракции ДЦПД без потерь целевого продукта. 2-я ступень выделения ДЦПД во избежа-

ние его разложения проводилась при глубоком вакууме (2 – 2,67 кПа) и невысоких температурах 65 – 75 °C.

Полимеризация образцов проведена на карбеновых комплексах рутения [10]. Для сравнения проведена полимеризация на коммерческом образце с концентрацией ДЦПД 99 %. Для оценки свойств полимерных образцов использовали методы динамического механического анализа (ДМА), термомеханического анализа (ТМА), термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В таблице 5 приведены результаты сравнения механических свойств образцов полиДЦПД, полученных в одинаковых условиях с одним и тем же катализатором. Для сравнения представлены свойства «эталонного» образца, полученного из ДЦПД чистоты 99,8 %. Полученные результаты свидетельствуют, что ДЦПД с концентрацией 97,4% и выше может быть использован для получения полиДЦПД высокого качества.

Таблица 5 – Характеристики полимеров ДЦПД

Характеристики	ДЦПД, %	
	98,4	99,8 (Эта-лон)
T _g , (температура стеклования, °С)	147	149
Модуль упругости при изгибе, (GPa)	1,68	1,80
Коэффициент линейного расширения при 60 °С (α, μm/m·°С)	79	84
Предел прочности при разрыве (MPa)	50	53

Выводы

1. Определены условия димеризации циклопентадиена, содержащегося в сырьевом потоке (температура 90 – 100 °С, время 3 часа давление 0,5 - 0,7 МПа), позволяющие повысить селективность образования ДЦПД до 93 – 94 %мас. при конверсии ЦПД 82 – 86 %.

2. Установлено, что проведение стадии концентрирования ДЦПД методом двухступенчатой ректификации, включающей предварительную отгонку легких углеводородов, кипящих в интервале 20 – 35 °С, и последующую азеотропную ректификацию С₅-диенов и сероуглерода с метанолом в мольном соотношении 1:1,5 соответственно, позволяет получить концентрат ДЦПД с содержанием основного вещества 90 % мас.

3. Выявлено, что использование на стадии мономеризации ДЦПД-концентрата в качестве ингибитора-интренинга смеси алкил- и арилфенолов [Агидол–21:Агидол–20 = (50-70) : (50-30)] в количестве 15-20 % к фракции ДЦПД-концентрата, позволяет снизить количество образующихся олигомерных смол и повысить селективность стадии мономеризации на 10 - 15 %.

4. Показано, что полученный ДЦПД, пригоден для процесса метатезисной полимеризации.

Литература

1. Фельдблюм В.Ш., Москвичев Ю.А. *Непредельные углеводороды и их производные: новые возможности синтеза, катализа, технологии*. Мир, Москва, 2003. 174 с.
2. Официальный сайт ОАО «РИАТ» [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.riat.ru/autocomp/gim-dcpd.php>.
3. Багрий Е.И. *Адамантаны: получение, свойства, применение*. Наука, Москва, 1989. 264 с.
4. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. *Фармакология адамантанов*. Волгоградская мед. академия, Волгоград, 2001. 320 с.
5. Пат. RU 2118313 (1998).

6. Официальный сайт Bizator™ [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.bizator.ru/advert/petrochemical/chemical/productio n/a883283.html>.
7. Официальный сайт ОАО «Нижнекамскнефтехим» [Электронный ресурс] - Режим доступа: http://www.nknh.ru/offers_epdm.asp.
8. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. *Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие*. Наука, Москва, 2002. 696 с.
9. Патент DE 2144539 (2000).
10. *Рынок дициклопентадиена (ДЦПД) в РФ и странах СНГ. Мировое применение*. АПИ. All Rights Reserved, [Электронный ресурс] - Режим доступа: http://www.apelsintez.ru/research/mi914_sod
11. Химия регионов — снова в Москве. *The Chemical Journal*, №3, С. 34 - 40 (2011).
12. Кораблев А.И., Ефимов В.А., Тюрина Н.Д., Туров В.С. *Региональная научно-техническая конференция, посвященная 55-летию Ярославского государственного технического университета*. Тезисы. 1999, С. 3.
13. Пат. RU 2146683 (2000).
14. Пат. RU 2374269 (2009).
15. Вострикова В.Н., Волкова Т.С. *Нефтепереработка и нефтехимия*, №7, С. 27 (1983).
16. *Новые процессы органического синтеза*. Под ред. Черных С.П. Химия, Москва, 1989. 398 с.
17. Пат. RU 2063394 (1996).
18. Пат. RU 2289564 (1996).
19. Пат. RU 94023772 (1996).
20. Пат. RU 2007378 (1994).
21. Васенева Т.Г., Михеева В.А., Серебряков Б.Р., Погребцов В.П., Глазун В.М., Ильясов Н.Н. *IV конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия – 96»*. Тезисы. Нижнекамск, 1996. С. 32-33.
22. Лебедев, Н. Н. *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов 4-е изд., перераб. доп. [Текст]*. Химия, Москва, 1988. 592 с.
23. Седова С.Н., Деев А.В., Магсумов И.Д., Ерков А.В., Лиакумович А.Г., Черезова Е.Н. *Нефтепереработка и нефтехимия*, №11, С. 14 - 16 (2009).
24. Лиакумович А.Г., Черезова Е.Н., Седова С.Н., Деев А.В., Магсумов И.Д., Ерхов А.В. *Вестник КГУ*, № 9, С. 552 – 559 (2010).
25. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. *Азеотропные смеси. Справочник*. Химия, Ленинград, 1971. 848 с.
26. Заявка RU 2011118042/04(026639) (приоритет 04.05.2011). Положительное решение о выдаче патента от 20.02.2012.
27. Седова С.Н., Деев А.В., Магсумов И.Д., Ерков А.В., Лиакумович А.Г., Черезова Е.Н. *Международная молодежная научно-практическая конференция «Альфред Нобель и достижения мировой науки и цивилизации за 110 лет»*. Тезисы. Казань, 2011. С. 35 - 36.
28. Кулиев, А.М. *Химия и технология присадок к маслам и топливам [Текст]*. Химия, Ленинград, 1985. 312 с.

© А. Г. Лиакумович - д-р техн. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, liakumovich@mail.ru; Е. Н. Черезова – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, cherezove@rambler.ru; С. Н. Седова - нач. лаб. ТОС ОАО «Уралоргсинтез»; А. В. Деев - нач. УНКП ОАО «Уралоргсинтез»; И. Д. Магсумов - гл. инженер ОАО «Уралоргсинтез»; А. В. Ерков - гл. технолог ОАО «Уралоргсинтез».