Введение Циклопентадиен (ЦПД) и его товарная форма дициклопентадиен (ДЦПД) привлекают внимание исследователей на протяжении не одного десятка лет. 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 импортируемое сырьё 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 (K) и селективность (S) [22] рассчитываются по формулам. (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. (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 $\approx 70 - 80$ % 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 $\approx 20 - 35$ °С; вторая ступень представляла собой азеотропную ректификацию С5-диенов и концентрирование ДЦПД в кубе колонны. В качестве разделяющего агента использовали метанол, который образует с С5-диенами азеотроп с температурой кипения 37 °С [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.	Σ С5-диенов	76,48	29,52	64,13	29,15
ЦПД	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 царги, эффективность 30 теоретических тарелок, Тверха = 23 - 35 °С, Ткуба = 30 - 50 °С (Флег. число = 1, давление атм.). Кубовый продукт с первой ступени ректификации после смешивания с метанолом подавался на вторую ступень. Мольное соотношение «метанол: Σ С5-диенов», позволяющее наиболее полно удалить легкие углеводороды, согласно ранее полученным данным, составляет 1:1,5 [26]. Целевая фракция в точке 110 °С 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 °С. 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

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 ЦПД Σ УВ м/у ЦПД и ДЦПД Тяжелый остаток 3,42 93,64 1,92 1,02 - 2,58 10,35 4,79 80,35 1,93 2,73 3,43 5,41 86,22 2,21 2,77 1,31 6,78 85,69 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 избежание 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
(Эталон) Tg, (температура стеклования, °C)	147	149
Модуль упругости при изгибе, (GPa)	1,68	1,80
Коэффициент линейного расширения при 60 °C (α, μm/m-°C)	79	84
Предел прочности при разрыве (MPa)	50	53

Выводы 1. Определены условия димеризации циклопентадиена, содержащегося в сырьевом потоке (температура 90 - 100 °C, 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 °C, и последующую азеотропную ректификацию C5-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.