

0-790930

На правах рукописи

Седова Светлана Николаевна

**Разработка технологии извлечения дициклопентадиена
полимеризационной чистоты из смеси
нефтехимического и коксохимического сырья**

05.17.04 - Технология органических веществ

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»), в ОАО «Уралоргсинтез» (г.Чайковский)

Научный руководитель: доктор химических наук, старший научный сотрудник
Черезова Елена Николаевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Сафин Дамир Хасанович

кандидат технических наук, доцент
Гулиянц Сурен Татевосович

Ведущая организация: ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», г.Казань

Защита состоится 14 декабря 2011 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68, корпус «А», зал заседаний Ученого совета (А-330)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета



Автореферат разослан «10» ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Увеличение производства этилена и пропилена, наблюдаемое в последние годы, привело к значительному возрастанию количества циклопентадиена (ЦПД) и его димера – дициклопентадиена (ДЦПД), образующихся в качестве побочных продуктов на установках пиролиза нефтяного сырья. Фракции C_{3+} , C_9 - пиролиза содержат в своем составе до 15-30% ЦПД и ДЦПД. Не меньшее количество ЦПД содержится в аналогичном коксохимическом сырье. В настоящее время ЦПД и ДЦПД в России используются лишь в незначительной степени для производства этиленпропилен-диеновых каучуков, адамантана, металлоценов, пестицидов и инсектицидов, нефтеполимерных смол, полиэфирных олигомеров.

Одним из наиболее рациональных наукоемких путей применения ДЦПД, освоенных за последнее десятилетие в мире, является его метатезисная полимеризация, в результате которой получается полидициклопентадиен (полиДЦПД) – термореактивный полимер с уникальными потребительскими свойствами: низкой плотностью, высокой прочностью, устойчивостью при высоких и низких температурах, стойкостью к воздействию химических реагентов. Для синтеза полиДЦПД используется мономер с чистотой не менее 98%. В России ДЦПД указанной концентрации не производится.

Повышенный интерес к ДЦПД высокой чистоты в России наблюдается с 2007 года, когда был освоен процесс синтеза полимера ДЦПД для производства ряда деталей для КАМАЗов (г. Набережные Челны, ООО «Реат»). Вместе с тем, как используемое сырье, так и катализатор полимеризации остаются на сегодняшний день исключительно импортными.

Работы по синтезу катализатора для полимеризации ДЦПД в России были начаты в Ярославском государственном техническом университете под руководством профессора Б.С. Турова еще в 80-х годах двадцатого столетия. В настоящее время в лаборатории ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (г. Москва) под руководством профессора Н.Б. Беспаловой для процесса метатезисной полимеризации ДЦПД создан отечественный рутениевый катализатор, не уступающий импортным аналогам.

Однако отсутствие ДЦПД требуемой для процессов полимеризации чистоты, является серьезным препятствием для внедрения разработок в области синтеза полиДЦПД и делает актуальным создание технологии получения мономера, пригодного для полимеризации.

В России промышленная технология выделения ДЦПД была реализована впервые во ВНИИОС из фракций C_5 -пиролиза, затем усовершенствована во ВНИИОлефин и на ОАО «Стерлитамакский НХЗ». Однако концентрация ДЦПД была не высокой. Более совершенная схема выделения ДЦПД, внедренная на ОАО «Нижнекамскнефтехим», позволила получить ДЦПД с чистотой порядка 85-92%. Работы по поиску методов выделения высококонцентрированного ДЦПД проводились также на кафедре технологии синтетического каучука Казанского государственного технологического университета.

В основу подавляющего большинства известных схем получения товарного ДЦПД положены последовательно проводимые реакции димеризации ЦПД – мономеризации ДЦПД – ректификации. Отметим, что существующие способы выделения ДЦПД не предусматривали возможности одновременной переработки коксохимических и нефтехимических фракций, содержащих ЦПД.

Поскольку на химических предприятиях, в частности на ОАО «Уралоргсинтез», для дальнейшей переработки могут собираться как жидкие продукты пиролиза, так и коксохимические ЦПД-содержащие фракции заводов, входящих в состав холдингов, является обоснованным освоение производства ДЦПД с объединением в одной технологической схеме переработки ЦПД-содержащих фракций нефтяного и коксохимического происхождения.

Основные проблемы, возникающие при выделении ДЦПД – это сложность отделения целевого продукта от примесей и интенсивно идущие при повышенных температурах процессы осмоления непредельных компонентов, содержащихся в сырьевых потоках, что значительно снижает чистоту товарного ДЦПД, селективность процесса и выход целевого продукта.

Цель работы. Совершенствование технологии выделения ДЦПД, направленное на повышение чистоты и выхода целевого продукта.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- выявление оптимальных параметров стадии димеризации ЦПД, содержащегося в смеси нефтяного и коксохимического сырья с различным содержанием ЦПД в исходном потоке;

- разработка условий концентрирования образовавшегося при димеризации ДЦПД, способствующих максимальному удалению легких углеводородов, с высокой конверсией и селективностью;

- снижение смолообразования на стадии мономеризации технического ДЦПД;

- разработка принципиальной технологической схемы комплексной переработки сырья с расчетом материального баланса процесса и расходных коэффициентов по сырью и вспомогательным материалам;

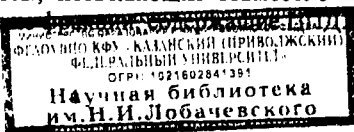
- определение примесей в целевой фракции ДЦПД и изучение их влияния на процессы метатезисной полимеризации и свойства полиДЦПД.

Научная новизна. Впервые осуществлен процесс выделения ДЦПД полимеризационной чистоты из смеси двух видов ЦПД-содержащего сырья, нефтяного и коксохимического, перерабатываемых в одной технологической линии.

Показано, что введение в реакционную систему на стадии мономеризации, проходящей при высоких температурах, интренинга-ингибитора, представляющего собой смесь замещенных алкил- и арилфенолов, снижает смолообразование.

Определены примеси в целевой фракции ДЦПД и изучено их влияние на процессы метатезисной полимеризации и свойства полиДЦПД.

Практическая значимость работы. Разработана технология получения ДЦПД полимеризационной чистоты, позволяющая совместно перерабатывать коксохимические и нефтехимические



Определены оптимальные параметры для всех стадий процесса, обеспечивающие требуемую чистоту (98%) и высокий выход (62,8%) ДЦПД.

Показано, что введение в реакционную систему на стадии мономеризации, проходящей при высоких температурах, интренинга-ингибитора, представляющего собой смесь алкил- и арилизамещенных фенолов в соотношении (50÷70) к (50÷30), соответственно, в количестве 15-20% снижает процессы смолообразования, повышая степень извлечения ЦПД более чем на 10 %.

Установлено, что использование метода азеотропной ректификации на стадии фракционирования, позволяет наиболее полно извлечь легкие углеводороды, сероуглерод и частично содимеры ЦПД с изопреном и пипериленами и сконцентрировать ДЦПД до 90% и выше.

Предложена принципиальная технологическая схема комплексной переработки сырья, рассчитан материальный баланс процесса, определены расходные коэффициенты.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на конференции «Инсгазии РАН-2010» (Казань, 2010), научной школе с международным участием «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2011), Международной молодежной научно-практической конференции «Альфред Нобель и достижения мировой науки и цивилизации за 110 лет» (Казань, 2011), Международной научной школе «Инновационные технологии в производстве сложных наукоемких изделий» (Казань, 2011).

Диссертационная работа частично выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК № 14.740.11.0383.

Публикации работы. Материалы диссертации опубликованы в трех статьях в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, а также в 4 тезисах докладов, оформлена 1 заявка на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы из 114 наименований. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, включающего 32 таблицы, 20 рисунков.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность доктору технических наук А.Г. Ликумовичу за помощь и поддержку при выполнении работы, а также коллективу лаборатории ТОС УНКП ОАО «Уралоргсинтез» (г.Чайковский) за помощь, оказанную при выполнении экспериментальной части работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность, новизна, практическая значимость работы, определена цель и задачи исследования.

В **первой главе** - «Литературный обзор» - изложен анализ научно-технической и патентной литературы, посвященной вопросам получения ЦПД и ДЦПД различными способами: синтетическими; извлечением ЦПД и ДЦПД из

продуктов коксохимических производств; выделением ЦПД и ДЦПД из жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья нефтехимических производств. Рассмотрены имеющиеся технологические схемы выделения ДЦПД как самостоятельного продукта, так и в комплексе с другими углеводородами, в частности, изопреном, пипериленами, метилциклопентадиеном. Проведена оценка качества ДЦПД, выпускаемого предприятиями РФ.

Освещены наиболее перспективные направления переработки ДЦПД, в том числе метатезисная полимеризация, приводящая к полиДЦПД.

Во второй главе – «Экспериментальная часть» - приведена техническая характеристика сырья, основных и вспомогательных материалов, рассмотрены методики эксперимента, методы анализа и обработки данных, описаны лабораторные установки и условия ведения процесса выделения ДЦПД.

Третья глава – «Основные результаты исследований и их обсуждение» - посвящена выявлению оптимальных параметров проведения всех стадий процесса выделения ДЦПД из смеси нефтехимического и коксохимического ЦПД-содержащего сырья, описанию технологии получения ДЦПД, расчету материального баланса процесса.

В четвертой главе проведен анализ примесей в получаемом по данной технологии выделении ДЦПД и оценено влияние чистоты образцов ДЦПД на процесс метатезисной полимеризации и свойства полимерных продуктов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сырьевыми источниками ЦПД служили фракции C_5-C_6 производств коксохимического и нефтехимического бензола, а также легкие фракции, полученные в результате ректификации жидких продуктов пиролиза C_3-C_9 (рис.1).

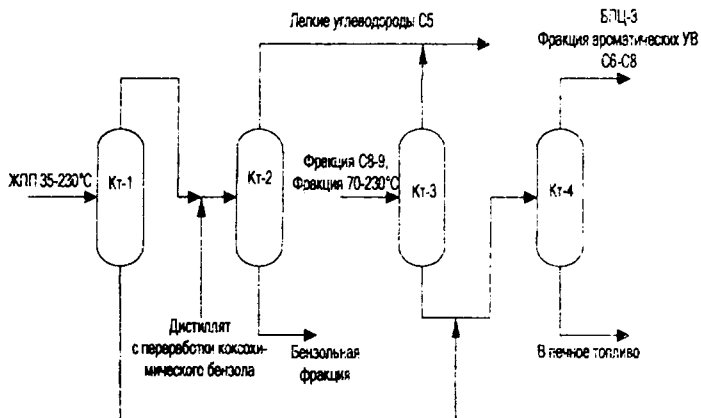


Рис. 1. Схема переработки жидких продуктов пиролиза и коксохимических фракций с выделением C_5 -фракций, содержащих ЦПД

Углеводородные составы производственных потоков, содержащих ЦПД, представлены в табл. 1, а состав усредненной фракции C_{5-} -углеводородов – в табл. 2 (ориентировочное соотношение нефтехимического и коксохимического сырья 3:1).

Таблица 1 - Компонентные составы производственных потоков, содержащих ЦПД

Производственные потоки - сырье для синтеза ДЦПД	Дистиллят с установки выделения нефтяного бензола	Дистиллят с установки выделения коксохимического бензола	Дистиллят с установки фракционирования ЖПП C_8-C_9
Компонентный состав	Содержание, %мас.		
Σ легких УВ до ЦПД	70,2-84,0	6,4-12,8	57,4 -76,1
ЦПД	10,5-17,5	12,7-18,7	18,9-28,6
Σ УВ между ЦПД и ДЦПД, в том числе:	5,4-12,3	68,5-80,9	4,8-11,1
Сероуглерод	0,6-1,3	1,2-2,5	-
Бензол	2,1-6,9	62,3-70,6	0,1-2,8
Тиофен	-	0,07-0,12	-
ДЦПД	-	-	0,2-2,4
Тяжелый остаток	-	-	0,1-0,5

Таблица 2 – Характеристика сырья для производства ДЦПД

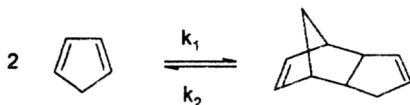
Показатель	Результат
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Плотность при 20°C, г/см ³	0,680- 0,690
Компонентный состав, % мас.:	
Σ легких УВ до ЦПД,	63,7-78,5
в том числе Σ C_5 -диенов:	21,4-31,5
ЦПД	15,0-21,7
Σ УВ между ЦПД и ДЦПД,	3,2-11,1
в том числе:	
Сероуглерод	0,2-1,5
ДЦПД	0,0-1,5
Тяжелый остаток	0,0-0,5

Процесс выделения ДЦПД полимеризационной чистоты, включает следующие последовательные стадии:

- димеризация ЦПД, содержащегося в исходном сырье;
- выделение образовавшегося ДЦПД путем ректификации с получением технического продукта (ДЦПД-концентрата);
- мономеризация ДЦПД, содержащегося в ДЦПД-концентрате;
- селективная димеризация ЦПД;
- выделение ДЦПД-ректификата.

Стадия димеризации ЦПД, содержащегося в сырьевом потоке

Извлечение ДЦПД из сырьевой фракции основано на обратимости реакции димеризации циклопентадиена (реакция Дильса-Альдера):



Равновесие реакции димеризации ЦПД существенно зависит от температуры (рис. 2). Одновременно с реакцией димеризации ЦПД протекают побочные реакции содимеризации ЦПД с изопреном и пипериленом, содержащимися в исходной C_5 -фракции, а также димеризация изопрена и пиперилена, их содимеризация, образование олигомеров, что освещено в литературе. Образующиеся содимеры являются основными трудноотделяемыми примесями в ДЦПД, значительно ухудшающими его качество.

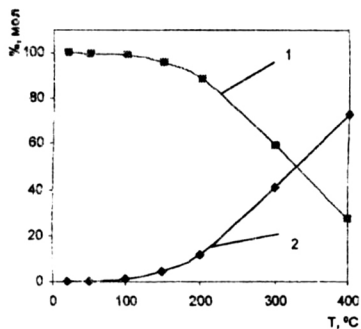


Рис. 2. Влияние температуры на равновесие реакции димеризации ЦПД:
1 - ДЦПД; 2 - ЦПД

С увеличением температуры в реакторе скорость побочных реакций возрастает, что обуславливает необходимость особо тщательной оптимизации технологического режима начальной стадии процесса концентрирования ДЦПД - димеризации ЦПД, содержащегося в исходном сырье.

Для выявления оптимальных условий димеризации исследовано влияние состава сырья, температуры и времени пребывания в зоне реакции смеси ЦПД-содержащих потоков, на конверсию ЦПД и селективность процесса димеризации.

Процесс димеризации проводили при температурах 80-110°C, поскольку именно в этом интервале (рис. 2) наблюдается смещение равновесия в сторону образования ДЦПД.

Первоначально использовано смесевое сырье, содержащее не менее 15 %мас. ЦПД(+ДЦПД). Экспериментальные данные показали, что количество образующихся содимеров ЦПД и тяжелого остатка прямо пропорционально времени проведения процесса димеризации ЦПД.

При температуре в реакторе димеризации 80°C остаточное содержание ЦПД по истечении 3 часов составляет более 34% (5,75 %мас. от исходного), при повышении температуры до 90-100°C остаточное содержание ЦПД снижается до 12-13 % (2,02-2,06 %мас. от исходного) (табл. 3). Несмотря на то, что при температуре 110 °C остаточное содержание ЦПД понижается до значения 5% (1,11% от исходного), доля образующегося при этом ДЦПД увеличивается мало в связи с ускорением процесса содимеризации (количество содимеров ЦПД повышается

до 1,43% и тяжелого остатка - до 1,19%) (рис. 3). Селективность образования ЦПД падает (рис.4).

Таблица 3 - Данные газохроматографического анализа состава димеризата смеси (3:1) нефтехимического и коксохимического ЦПД-содержащих сырьевых потоков (время поведения димеризации 3 часа)

Состав	-	Температура димеризации			
		80°C	90°C	100°C	110°C
		Димеризат			
Сырье	Количество, % мас.				
∑ легких УВ до ЦПД, в том числе:	77,48	77,01	76,37	76,87	76,52
Изопрен	11,16	10,75	10,15	10,34	10,26
∑ пипериленов	18,36	17,92	17,82	17,90	17,85
ЦПД	15,83	5,75	2,06	2,02	1,11
∑УВ между ЦПД и ДЦПД, в том числе:	5,84	6,35	7,2	6,89	7,51
∑ содимеров	-	0,61	0,96	0,99	1,43
ДЦПД	0,75	10,21	13,59	13,50	13,67
Тяжелый остаток	0,10	0,68	0,78	0,72	1,19

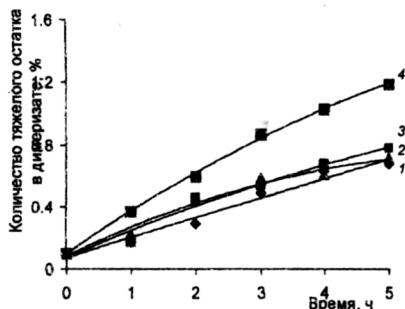
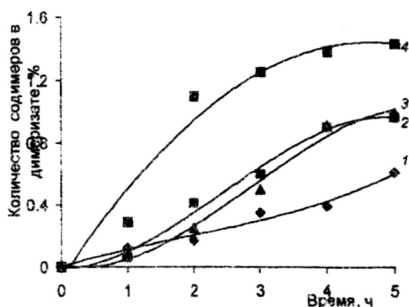


Рис. 3. Влияние температуры и времени проведения стадии димеризации ЦПД-содержащего сырья на количество образующихся содимеров ЦПД и C_7 -диенами и тяжелого остатка: 1 - 80 °С; 2 - 90 °С; 3 - 100 °С; 4 - 110 °С (состав сырья приведен в табл. 1)

Анализ влияния количества ЦПД в сырьевом потоке, поступающем на стадию димеризации, на конверсию ЦПД и селективность процесса показал, что понижение содержания ЦПД в сырье мало влияет на его конверсию, однако увеличивается количество тяжелого остатка, что снижает селективность процесса и выход целевого продукта (табл. 4).

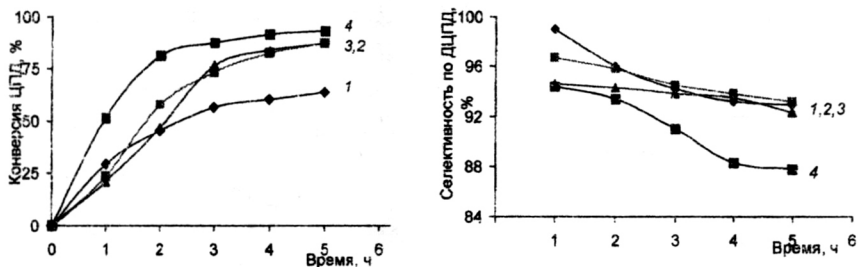


Рис. 4. Влияние температуры и времени проведения стадии димеризации ЦПД-содержащего сырья на конверсию и селективность образования ДЦПД: 1 – 80 °С; 2 – 90 °С; 3 – 100 °С; 4 – 110 °С (состав сырья приведен в табл. 1)

Таблица 4 - Составы сырья и образующегося димеризата (100 °С, Р=0,5-0,7 МПа; время реакции 3 часа)

№ состава	1		2		3		4	
	Сырье	Димеризат	Сырье	Димеризат	Сырье	Димеризат	Сырье	Димеризат
Компоненты	Количество, % мас.							
Σ легких УВ до ЦПД, в том числе:	76,91	76,68	77,48	76,87	81,72	79,25	87,32	84,74
Σ C ₅ -диенов	30,04	29,52	29,50	28,24	32,57	30,87	34,35	32,74
ЦПД	18,27	3,03	15,83	2,02	12,89	2,46	10,7	1,6
Σ УВ между ЦПД и ДЦПД	2,97	3,58	5,84	6,89	4,06	6,21	1,84	3,69
ДЦПД	1,79	16,37	0,75	13,50	1,2	10,43	0,5	8,1
Газел. остаток	0,06	0,34	0,1	0,72	0,13	1,65	0,14	1,87
Конверсия ЦПД, %		83,4		87,2		81		85
Селективность, %		95,7		92,3		88,5		83,5

На основании проведенных экспериментов за оптимальные параметры стадии димеризации ЦПД следует принять температуру 90–100 °С, время реакции 3 часа (давление 0,5-0,7 МПа), суммарное содержание целевых компонентов (ЦПД/ДЦПД) не менее 16 %мас. При этих условиях конверсия ЦПД составляет 82–86 %, селективность образования ДЦПД – 93-94 %мас.

Стадия выделения ДЦПД-концентрата методом азеотропной ректификации

Вторая стадия технологического процесса предполагает выделение ДЦПД-концентрата. Для концентрирования первоначально использован димеризат, полученный из сырья с содержанием ЦПД(+ДЦПД) не менее 16 %мас. (состав 1).

Для концентрирования ДЦПД разработан метод двухступенчатой ректификации, поскольку одноступенчатая не позволила получить технический продукт с высокой степенью концентрирования ДЦПД. Первая ступень включает отгонку легких углеводородов (УВ), кипящих при температуре ~20-35 °С; вторая ступень представляет собой азеотропную ректификацию C₅-диенов и сероуглерода с метанолом и концентрирование ДЦПД в кубе колонны.

На первой ступени ректификации димеризата получен кубовый продукт следующего состава:

Компонент	Концентрация, %
∑ легких УВ до ЦПД,	64,13
в том числе ∑ C ₅ -диенов	29,15
ЦПД	2,38
∑ УВ между ЦПД и ДЦПД	4,26
ДЦПД	28,78
Тяжелый остаток	0,46
Сероуглерод	0,43

Выход кубового продукта от загрузки составил ≈ 58-60 %мас.

Далее кубовый продукт с первой ступени подается на вторую ступень ректификации. В отсутствие разделяющего агента степень извлечения легких углеводородов, в том числе сероуглерода, являющегося каталитическим ядом процессов полимеризации, содержание которого в мономере строго регламентировано (не более 0,5 ppm), недостаточна (табл. 5).

Более полное удаление легких углеводородов, частично содимеров ЦПД с пипериленом и изопреном, а также сероуглерода достигнуто с помощью метода азеотропной ректификации. В качестве разделяющего агента использован метанол, который образует с C₅-диенами и сероуглеродом азеотропы с температурой кипения 30-37 °С и 37,6 °С соответственно.

Для выявления оптимального количества метанола исследованы соотношения метанол : ∑C₅-диенов =(0,5-2):1, моль.

Как видно из данных табл. 5, введение метанола к ∑C₅-диенов в мольном соотношении (1-1,5):1, позволяет наиболее полно извлечь легкие УВ, сероуглерод и частично содимеры ЦПД с изопреном и пипериленом, уменьшить время пребывания целевых компонентов в кубе колонны и тем самым снизить процессы смолообразования на стадии фракционирования (примеры 3, 4). С введением метанола к ∑C₅-диенов в соотношении 2:1 и выше концентрация технического ДЦПД снижается за счет проскока метанола по кубу колонны (пример 5).

Таблица 5 - Компонентные составы ДЦПД-сырца, полученные при разных соотношениях метанола к ΣC_5 -диенов и сероуглероду

№ п/п	Соотношение $CH_3OH:\Sigma C_5$ -диенов + CS_2 (моль)	Состав ДЦПД-сырца, % мас.						
		Слегких УВ	ЦПД	Σ УВ между ЦПД и ДЦПД (в том числе содимеры)	Метанол	ДЦПД	Олигомерные смолы	CS_2^*
1	Без метанола	3,98	0,17	9,32 (2,76)	-	74,8	11,73	0,0032
2	0,5 : 1	2,14	0,09	7,74 (1,96)	-	83,45	6,58	0,0005
3	1 : 1	0,47	0,11	6,85 (1,83)	-	91,37	1,20	0,00003
4	1,5 : 1	0,22	0,02	6,32 (1,87)	-	92,90	0,54	0,00001
5	2 : 1	0,21	0,05	4,58 (1,64)	3,89	90,63	0,63	0,00001

* Абсолютная погрешность определения концентрации серы 0,1 мг/кг - 0,035 (35%); 1 мг/кг - 0,2 (20%); 10 мг/кг - 1 (10%); 30 мг/кг - 2,2 (7,3%)

Таблица 6 - Состав исходного димеризата и кубового продукта второй ступени ректификации

№ состава	Содержание, % мас.			
	1		5	
Компонент	Исходный димеризат	Ректификат	Исходный димеризат	Ректификат
Σ легких УВ до ЦПД, в том числе ΣC_5 -диенов	76,68 29,52	0,37 -	87,01 29,10	0,35 -
ЦПД	3,03	0,02	5,55	0,01
Σ УВ между ЦПД и ДЦПД	3,58	7,69	1,59	14,05
ДЦПД	16,37	90,35	5,84	83,55
Тяжелый остаток	0,34	1,57	0,01	2,04

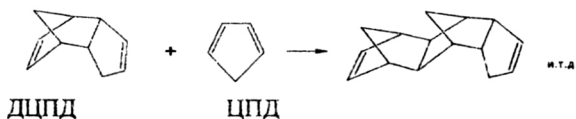
Выявлено, что важное влияние на процесс концентрирования оказывает количество ДЦПД в сырье, поступающем на стадию фракционирования: низкое содержание ДЦПД в димеризате (11,4%) не позволяет сконцентрировать его методом двухступенчатой ректификации выше 83 %. Кроме того, необходимость более продолжительного времени пребывания целевой фракции в зоне высоких температур приводит к увеличению доли побочных реакций, протекающих в кубе колонны. В результате образуется более 10 % содимеров и тяжелых олигомерных смол, снижающих концентрацию ДЦПД в целевой фракции (табл. 6).

В ходе азеотропной ректификации получен концентрат ДЦПД с содержанием основного вещества не менее 90 %мас., количество сероуглерода снижено до 0,1 ppm (0,00001%). Выход ДЦПД-концентрата на исходное сырье составляет 19,2 %мас., ДЦПД на исходную сумму целевых компонентов - 86,6 %мас.

Стадия жидкофазной мономеризации ДЦПД-концентрата

ДЦПД-концентрат, выделенный на стадии азеотропной ректификации, далее подвергается жидкофазной мономеризации с образованием циклопентадиена. Жидкофазная мономеризация, характеризующаяся более мягкими температурными условиями, чем известный метод газозазного разложения димера, может осуществляться при температуре 180-220°C.

В ходе проведения мономеризации ДЦПД-концентрата в этих условиях в кубе колонны активно идут побочные процессы, обусловленные протеканием реакций тримеризации, тетрамеризации и т.д., что приводит к снижению эффективности процесса вследствие нецелевого расходования ДЦПД и ЦПД:



Для уменьшения локальных перегревов кубового продукта и снижения процесса смолообразования использован прием проведения стадии мономеризации ДЦПД в среде разбавителя. В качестве разбавителя использован полиметилфенилсилоксан (ПФМС-4), взятый в количестве 15-20% к ДЦПД-сырцу. Выбор высококипящей жидкости обусловлен её термостабильностью, высокой температурой кипения (более 300 °С), низкой вязкостью, химической инертностью, хорошей совместимостью с ДЦПД-концентратом. Дополнительным условием, обеспечивающим снижение скорости смолообразования, можно принять проведение процесса в среде инерта. Выход фракции ЦПД при прочих равных условиях увеличивался с 78,5 (опыт 5) до 82,5% (опыт 6), селективность с 77,6 до 83,2% (табл. 7). Однако ПФМС-4 не предотвращает в полном объеме образования олигомеров.

Для комплексного решения проблемы осмоления предложен подход, предлагающий использование разбавителя, способного выполнять функцию ингибитора термополимеризации. В качестве интранингов-ингибиторов испытан ряд замещенных фенолов (ЗАО «Стерлитамакский НХЗ»): Агидол-21Т (смесь алкилфенолов, Alk=тримеры пропилена); Агидол-21 (смесь алкилфенолов, Alk=изомеры изобутилена); Агидол-20 – (смесь метилбензилированных фенолов); смесь алкил- и метилбензилированных фенолов Агидол-21 и Агидол-20. Ингибиторы вводились в количестве 15-20 % к ДЦПД-концентрату.

Введение в реакционную зону интранинга-ингибитора позволило повысить выход целевой фракции до 85-91 % (примеры 7-11), селективность процесса возросла с 77,6 до 87-93 %. Наиболее эффективно ингибирует процессы смолообразования, идущие в кубе колонны, смесь алкил- и арилфенолов (Агидол-21 и Агидол-20) в соотношении (50-70) : (30-50). Усиление действия смеси фенольных ингибиторов, имеющих различающиеся заместители в ароматическом кольце, происходит, по-видимому, вследствие формирования синергического стабилизирующего эффекта. Подобные факты в научной литературе известны.

Таблица 7 - Условия мономеризации ДЦПД-концентрата и составы выделенных фракций

№ опыта	1	2	3	4	5	6
Условия эксперимента						
$T_{\text{пар}}, ^\circ\text{C}$	36-41	36-40	36-41	36-41	36-41	36-41
$T_{\text{куба}}, ^\circ\text{C}$	160-165	160-170	160-180	160-180	160-220	160-220
Инерт	-	+	+	-	+	+
Ингибитор-интренинг	-	-	-	-	-	15% ПФМС-4
Компонент	Содержание, %мас.					
Σлегких УВ до ЦПД	3,31	2,38	2,16	2,63	2,26	2,52
ЦПД	91,21	88,49	88,72	87,9	89,36	91,17
ΣУВ между ЦПД и ДЦПД	2,62	4,34	5,02	5,32	5,02	4,84
ДЦПД	2,78	4,48	3,45	3,90	3,32	1,45
Тяжелый остаток	0,08	0,31	0,65	0,25	0,03	0,02
Выход фракции ЦПД, %	65,5	71,4	75,3	74,1	78,5	82,5
Селективность, %	66,1	69,9	73,9	72,1	77,6	83,2

Окончание табл. 7

№ опыта	7	8	9	10	11
Условия эксперимента					
$T_{\text{пар}}, ^\circ\text{C}$	38-40	38-40	38-40	36-41	38-41
$T_{\text{куба}}, ^\circ\text{C}$	160-220	160-220	160-220	160-220	160-220
Ингибитор-интренинг	АО-21-Т, 15%	АО-20, 20%	АО-21, 20%	АО-20: АО- 21 (30:70), 20%	АО-20: АО-21 (50: 50), 15%
Компонент	Содержание, %мас.				
Σлегких УВ до ЦПД	2,32	3,42	1,78	2,17	1,86
ЦПД	90,42	93,64	91,87	92,55	92,31
ΣУВ между ЦПД и ДЦПД	5,09	1,92	4,66	3,07	3,81
ДЦПД	2,13	1,02	1,68	2,19	2,01
Тяжелый остаток	0,04	-	0,01	0,02	-
Выход фракции ЦПД, %	87,2	85,2	86,5	91,0	89,7
Селективность, %	87,3	88,4	88,0	93,2	91,6

В ходе мономеризации ДЦПД-концентрата получен ЦПД с концентрацией основного вещества 87-94%. За оптимальные условия данной стадии следует принять следующие: температура паров 36-41 °С; температура куба 180-220 °С; использование в качестве ингибитора-интренинга смеси алкил- и арилфенолов (Агидол-21: Агидол-20 в соотношении (50-70) : (50-30)) в количестве 15-20% к фракции ДЦПД-концентрата.

Повторная димеризация ЦПД

Полученная в результате мономеризации концентрированная фракция ЦПД поступает на повторную димеризацию, проведение которой характеризуется большим тепловым эффектом (37,7 кДж/моль ЦПД). Во избежание перегрева реакционной массы, приводящего к осмолению, стадию селективной димеризации следовало осуществлять в более мягких температурных условиях, чем первоначальную димеризацию фракции С₅₊.

Проведение низкотемпературной димеризации при 60°C (τ=3 часа) не привело к высокой конверсии ЦПД (табл. 8), вместе с тем образовывалось значительное количество тяжелого остатка. В качестве другого пути снижения смолообразования следовало рассмотреть сокращение времени пребывания сырья в реакционной зоне. Однако уменьшение времени димеризации существенно понижало конверсию ЦПД (табл. 8). Влияние на конверсию ЦПД времени и температуры реакции иллюстрируется данными табл. 8.

Таблица 8 – Стадия повторной димеризации ЦПД

Условия эксперимента	Сырье №1	Димеризат №1	Димеризат №2	Димеризат №3	Димеризат №4	Сырье №2	Димеризат №5	Димеризат №6	Димеризат №7
T, °C		60	70	80	90		80	80	80
Время, ч		3	3	3	3		1	2	4
Компонент	Содержание, %мас.								
Σ легких УВ до ЦПД	3,42	2,30	2,58	2,73	2,77	2,32	2,27	2,39	2,43
ЦПД	93,64	21,91	10,35	3,43	1,31	90,42	10,78	5,74	2,05
Σ УВ между ЦПД и ДЦПД	1,92	4,14	4,79	5,41	6,78	5,09	6,06	6,23	6,40
ДЦПД	1,02	70,20	80,35	86,22	85,69	2,13	79,57	83,86	85,34
Тяжелый остаток	-	1,45	1,93	2,21	3,45	0,04	1,32	1,78	3,78
Конверсия ЦПД, %		76,6	88,9	96,3	98,6		88,1	93,6	97,7
Селективность, %		96,4	95,2	94,4	91,7		97,2	96,6	94,1

На основе анализа серий экспериментов оптимальными режимами селективной димеризации приняты: температура 80 °C при времени реакции 3 часа. Конверсия ЦПД и селективность по целевому продукту в указанных условиях наиболее высоки и составляют порядка 94 и 97 % соответственно. Концентрация ДЦПД в димеризате составляет 90-92 %мас.

Выделение ДЦПД-ректификата

Стадия выделения ДЦПД-ректификата осуществляется в две ступени: первая ступень - отгонка остаточного количества легких углеводородов и непрореагировавшего ЦПД; вторая ступень – собственно выделение целевого продукта.

Наиболее полное удаление легких УВ без потерь целевого продукта происходит при температуре куба до 105 °С и остаточном давлении 300 мм рт.ст. (40 кПа). Легкая часть в количестве ~20-24 %мас. от загрузки может быть направлена на начало процесса (на первую стадию димеризации).

Стадию выделения ДЦПД-ректификата во избежание его разложения необходимо проводить при глубоком вакууме 15-20 мм рт.ст. (2–2,67 кПа) и невысоких температурах 65-75 °С. Кубовая часть, оставшаяся после выделения ДЦПД-ректификата в количестве ~5-15% от загрузки, содержит в своем составе до 70% ДЦПД и представляет собой ценное сырье для синтеза нефтеполимерной смолы.

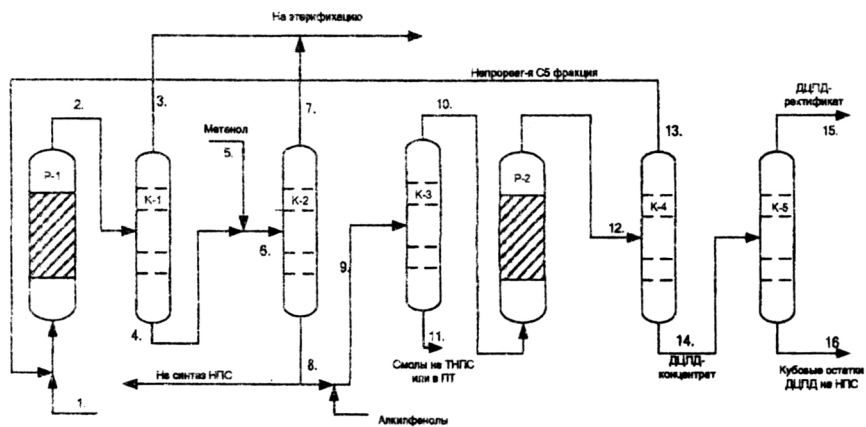
Таким образом, предложенная технология позволяет получить ДЦПД полимеризационной чистоты с характеристиками, представленными в таблице 9. Выход ДЦПД от суммы целевых компонентов составляет 63 %.

Таблица 9 - Характеристика ДЦПД-ректификата

Показатель	Результаты испытаний	Метод испытаний
Внешний вид и цвет	Прозрачные, бесцветные или желтоватые кристаллы	визуально
Плотность при 35° С, г/см ³	0,960 – 0,980	метод 1 по ГОСТ 18995.1-73
Температура застывания, °С	30-33	ГОСТ 5066-91
Массовая доля основного вещества, %	98,74	п. 4.2 ТУ 2416-024-05766-801-94
Массовая доля легких углеводородов до ДЦПД, %	0,4	п. 4.2 ТУ —»—
Массовая доля образующихся полимеров и смол, %	0,84	п. 4.3 ТУ —»—

Предлагаемая технология позволяет увеличить выход целевого продукта и селективность процесса на 10-20%.

Технологическая схема комплексной переработки ЦПД-содержащих C₅-фракций с выделением ДЦПД полимеризационной чистоты представлена на рис. 6. Рассчитан материальный баланс процесса на 1 т сырья в час (табл. 10).



- P-1,2 - реакторы димеризации ЦПД;
 K-1,2,4 - колонны атмосферной ректификации;
 K-3 - колонна мономеризации ДЦПД;
 K-5 - колонна вакуумной ректификации;
 P-3 - реактор этерификации.

Потоки: 1 - объединенная фракция легких углеводородов C_5 (сырье); 2 - димеризат; 3 - лёгкие углеводороды (дистиллят Kт-1); 4 - фракция ДЦПД с концентрацией 28%; 5 - разделяющий агент (метанол); 6 - сырьё на азеотропную ректификацию; 7 - углеводороды C_5 (кроме ЦПД) с метанолом на этерификацию; 8 - фракция ДЦПД с концентрацией 80% и выше; 9 - сырьё на мономеризацию; 10 - мономеризат; 11 - смолы на НПС; 12 - димеризат; 13 - рециклирующая фракция C_5 ; 14 - ДЦПД - концентрат на ректификацию; 15 - товарный ДЦПД; 16 - кубовые остатки ДЦПД со смолами на синтез НПС

Рис. 6 - Принципиальная схема выделения ДЦПД из C_5-C_9 углеводородных фракций.

Оценка поступающего на ОАО «Уралоргсинтез» нефтехимического и коксохимического сырья показала возможность организации производства ДЦПД полимеризационной чистоты в количестве не менее 5 тыс.т/год. Такое производство согласуется с профилем работы предприятия. Извлечение ДЦПД из производственных потоков существенно повысит качество некоторых видов основной продукции предприятия (бензины для промышленных целей) и позволит получать новый ликвидный продукт.

Показатели эффективности процесса получения ДЦПД полимеризационной чистоты: выход ДЦПД от суммы целевых компонентов – 63%; выход фракции ДЦПД-ректификата на исходное сырьё – 12,2%.

Рассчитанные нормы расхода сырья и вспомогательных материалов представлены в табл. 11.

Таблица 10 - Материальный баланс процесса получения ДЦПД полимеризационной чистоты.

Потоки	1		2		3		4		5		6		7		8	
	Сырье на димеризацию		Димеризат		1-я ступень ректификации				Метанол		Сырье на 2-ю ступень ректификации		2-я ступень ректификации			
	%	кг/ч	%	кг/ч	Дистиллят		Куб		%	кг/ч	%	кг/ч	Дистиллят		Куб	
Компоненты					%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч
Σлегких УВ до ЦПД, в том числе	74,6	746,0	73,62	736,2	95,02	373,25	59,56	361,68			49,65	361,68	64,65	357,6	0,79	1,38
ΣC ₅ -диенов	28,56	285,6	27,62	276,21	28,15	110,56	27,28	165,65			22,74	165,65	29,59	163,65		
ЦПД	18,17	181,7	2,33	23,3	2,00	7,86	2,16	13,14			1,80	13,14	1,28	7,08	0,01	0,02
ΣУВ между ЦПД и ДЦПД	6,32	63,2	8,13	81,3	2,97	11,65	11,86	72,00			9,88	72,00	12,15	67,22	6,54	11,46
ДЦПД	0,86	8,6	15,60	156,0	0,01	0,04	25,71	156,14			21,44	156,14			89,54	156,96
Тяж. остаток	0,05	0,5	0,32	3,20			0,70	4,24			0,58	4,24			3,11	5,46
Метанол									100	121,20	16,64	121,20	21,91	121,20		
Смесь фенолов																
<i>Итого:</i>	100	1000	100	1000	100	392,8	100	607,2	100	121,2	100	728,4	100	553,1	100	175,3

Окончание табл.10

Потоки	9		10		11		12		13		14		15		16	
	Сырье на мономеризацию (8:1 Смесь фенолов)		Мономеризат (фракция ЦПД)		Кубовый остаток		Димеризат		Лёгкие углеводороды		Фракция ДЦПД		Товарный ДЦПД		Кубовый остаток	
	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч
Σлегких УВ до ЦПД, в том числе	0,68	1,38	0,91	1,38			0,84	1,29	6,32	1,29						
ΣC ₅ -диенов																
ЦПД	0,01	0,02	91,45	139,72			5,69	8,70	42,64	8,70						
ΣУВ между ЦПД и ДЦПД	5,68	11,46	5,99	9,16	8,83	4,31	7,89	12,06	51,03	10,41	1,22	1,61	0,41	0,50	9,33	0,97
ДЦПД	77,86	156,96	1,62	2,48	9,77	4,77	84,57	129,22			96,52	127,8	98,74	120,47	56,44	5,87
Тяж. остаток	2,71	5,46	0,03	0,04	27,44	13,39	1,00	1,53			2,26	2,99	0,85	1,03	34,23	3,56
Метанол																
Смесь фенолов	13,05	26,30			53,89	26,30										
<i>Итого:</i>	100	201,6	100	152,8	100	48,8	100	152,8	100	20,4	100	132,4	100	122,0	100	10,4

Таблица 11 - Расход сырья и вспомогательных материалов на 1 т ДЦПД полимеризационной чистоты

№ п/п	Наименование сырья и материалов	Единицы измерения	Норма расхода на 1 т ДЦПД-ректификата
1	Сырье - C ₅ -фракция	т	8,200
2	Метанол	т	0,990
3	Смесь алкил- и арилфенолов	т	0,216

Оценка влияния чистоты образцов ДЦПД на процесс метатезисной полимеризации и свойства полимерных продуктов

Методом ГХ-МС проанализированы полученные образцы с различной концентрацией ДЦПД. Образцы ДЦПД (1), (2) и (3) с концентрацией 93,6%, 97,4% и 98,4% соответственно, содержат три изомерных компонента с ММ=146, отличающихся по структуре от ДЦПД на одну метиленовую группу CH₂. В образцах (1) и (2) наблюдали пик, относящийся к винилнорборнену (ММ=120).

Таблица 12 – Данные масс-спектров образцов ДЦПД

№ образца	1	2	3	4 (Эталон)
ММ	Количество, %			
120	0,32	0,30	-	0,08
132 (ДЦПД)	93,60	97,40	98,41	99,00
134	4,03	0,32	0,14	-
146	1,87	1,80	0,69	0,07
198 (ТЦПД)	-	-	0,02	0,26
CS ₂	0,0015	-	-	-

Образец (1) содержит наряду с примесями, имеющимися в образцах (2) и (3) сероуглерод в количестве 0,0015%.

Полимеризация образцов ДЦПД проведена на карбеновых комплексах рутения (катализаторы Граббса второго поколения) в ООО «Центр разработок и исследований» г.Москва. Для сравнения проведена полимеризация коммерческого образца ДЦПД (4) с концентрацией 99 %. Образцы полиДЦПД, получены в одинаковых условиях.

При полимеризации образцов (2) и (3) с концентрацией 97,4% и 98,4% наблюдалась четкая экзотерма, получены стандартные пластинки полимера с хорошими механическими свойствами (табл. 13), что позволяет сделать вывод о том, что примеси с молекулярной массой М=146 и 120 на свойства полимера не влияют.

Пропенил- и изопропенилнорборнены с ММ=134, а также сероуглерод, содержащиеся в значительном количестве в образце с концентрацией 93,6% ДЦПД, дезактивируют катализатор и ухудшают качество полимера в сравнении с коммерческим образцом.

Таблица 13 – Характеристики полимеров ДЦПД

Характеристики	(1)	(2)	(4)
	ДЦПД (93,6%) «Уралоргсинтез»	ДЦПД (97,4%) «Уралоргсинтез»	ДЦПД (99%) Эталон
T _г , (температура стеклования, °С)	83 133*	147	149
Модуль упругости при изгибе, (Гра)	1,67 1,79*	1,68	1,80
Коэффициент линейного расширения при 60°С (α, мт/м·°С)	91 81*	79	84
Предел прочности при разрыве (Мра)	39 46*	50	53

*Увеличено количество катализатора

Т.о., ДЦПД с концентрацией 97,4% и выше может быть использован для получения полиДЦПД высокого качества.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработана технология выделения дициклопентадиена полимеризационной чистоты из смеси коксохимических фракций и жидких фракций пиролиза нефтяного сырья с использованием как C₅₊-фракции пиролиза, так и утяжеленной фракции C₈-C₉, перерабатываемых на одной технологической линии. В результате совместной переработки коксохимического и нефтехимического сырья получены образцы ДЦПД с концентрацией основного вещества 97-98%. Выход ДЦПД от ∑ целевых компонентов составил 63 % мас.; выход фракции ДЦПД-ректификата на исходное сырье - 12,2%.

2. Предложена технологическая схема выделения ДЦПД полимеризационной чистоты из смеси нефтехимического и коксохимического сырья, рассчитан материальный баланс процесса, определены расходные коэффициенты по сырью и вспомогательным материалам.

3. 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%.

4. Установлено, что проведение стадии концентрирования ДЦПД методом двухступенчатой ректификации, включающей предварительную стгонку легких углеводородов, кипящих в интервале 20-35°С, 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.

5. 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 %.

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

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. Седова, С.Н. Изучение процесса димеризации циклопентадиена в смеси потоков нефтехимического и коксохимического производств/ С.Н. Седова, А.В. Деев А.В., И.А. Магсумов, А.В. Ерхов, А.Г. Лиакумович, Е.Н. Черезова // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009.- №11.-С.14-16.

2. Лиакумович, А.Г. Изучение особенностей стадии ректификации дидициклопентадиена в смеси производственных потоков нефтехимического и коксохимического сырья при его выделении/ А.Г. Лиакумович, С.Н. Седова, А.В. Деев А.В., И.А. Магсумов, А.В. Ерхов, Е.Н. Черезова // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010.- №12.- С.30-33.

3. Лиакумович, А.Г. Выделение высокочистого дидициклопентадиена, пригодного для полимеризации, из смеси потоков нефтехимического и коксохимического производств / А.Г. Лиакумович, Е.Н. Черезова, С.Н. Седова, А.В. Деев, И.Д. Магсумов, А.В. Ерхов // Вестник Казанского технологического университета.- № 9.- 2010.- С.552-559.

Научные статьи в сборниках и материалах конференций

4. Седова, С.Н. Разработка технологии извлечения ДЦПД полимеризационной чистоты из смеси нефтехимического и коксохимического сырья/ С.Н. Седова, А.В. Деев, И.А. Магсумов, А.В. Ерхов, А.Г. Лиакумович, Е.Н. Черезова // Материалы ежегодной научно-практической конференции «Инновации РАН». Казань. 2010. С.81-83.

5. Седова, С.Н. Изучение свойств полидидициклопентадиена, полученного с использованием сырья, выделенного из смеси углеводородных потоков, поступающих на ОАО «Уралоргсинтез» / С.Н. Седова, А.В. Деев, И.А. Магсумов, А.В. Ерхов, А.Г. Лиакумович, Е.Н. Черезова // Материалы научной школы с международным участием «Актуальные проблемы науки о полимерах». Казань. 2011. С.120-122.

6. Седова, С.Н. Поиск ингибиторов полимеризации циклопентадиена в процессе его выделения из продуктов нефтехимических и коксохимических производств / С.Н. Седова, А.В. Деев, И.А. Магсумов, А.В. Ерхов, А.Г. Лиакумович, Е.Н. Черезова // Тез. докл. Международной молодежной научно-практической конференции «Альфред Нобель и достижения мировой науки и цивилизации за 110 лет». Казань 2011. С.35-36.

7. Седова, С.Н. ДЦПД – проблемы выделения и перспективы использования/ С.Н. Седова, А.В. Деев, И.А. Магсумов, А.В. Ерхов, А.Г. Ликумович, Е.Н. Черезова // Сборник материалов Международной научной школы «Инновационные технологии в производстве сложных наукоемких изделий». Казань. 2011. С.9-11.

Заявка на патент

8. Заявка РФ 2011118042 от 04.05.2011. МПК8 С07С 13/61, С07С 13/5, С07С 7/00, С07С 7/20. Способ получения дициклопентадиена С.Н. Седова, А.В. Деев, И.А. Магсумов, А.В. Ерхов, А.Г. Ликумович, Е.Н. Черезова. Заявитель ФГБОУ ВПО «КНИТУ»

Соискатель



С.Н. Седова

Принятые обозначения и сокращения

ЦПД – циклопентадиен

ДЦПД – дициклопентадиен

УВ - углеводороды

Заказ *312*

Тираж *100* экз.

Оффсетная лаборатория КНИТУ, 420015, Казань, К.Маркса, 68

102