

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Увеличение производства этилена и пропилена, наблюдаемое в последние годы, привело к значительному возрастанию количества цикlopentadiена (ЦПД) и его димера – дициклопентадиена (ДЦПД), образующихся в качестве побочных продуктов на установках пиролиза нефтяного сырья. Фракции C_{5+} , 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) – терморезистивный 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 импортируемыми.

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 фракции, содержащие ЦПД.