

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Л. ПАЛОТАШ-ХЕРШКОВИЧ

Кафедра химической технологии Будапештского Технического Университета

(Поступило 13-го июня 1968 г.)

Представлено И. Себени

Циклопентадиен (ЦПД) представляет собой широко применяемый продукт, так как кроме сопряженной двойной связи содержит и активную группу метилена, и эти условия способствуют прохождению самых разнообразных реакций.

Непрерывно расширяющаяся область его применения требует производства возрастающих количеств, поэтому наряду с уже известными процессами его производства — которые впрочем не покрывают расход циклопентадиена, и являются дорогостоящими — стала необходимой разработка такого способа производства, с помощью которого можно дешево получить значительное количество циклопентадиена.

Уже давно известно, что при деструктивной переработке нефти в возникающем продукте встречается и циклопентадиен.

Количество циклопентадиена, получающегося в качестве промышленного продукта в ходе разных процессов, является переменным. Сопоставляемые данные относительно этого приведены в таблице 1 [1].

Таблица 1

Название процесса	Выход циклопентадиена в %-ах от исходного вещества:
Пиролиз газа	0,3—0,4
Пиролиз бензина	0,8—1,1
Высокоскоростной крекинг бензина	2,5—3,5
Крекинг сырой нефти	1,0

Сопоставляя количественные показатели циклопентадиена, получаемого по различным методам, из данных таблицы видно, что максимальный выход циклопентадиена достигается путём непосредственного крекинга нефти. Если же пересчитать количество циклопентадиена, полученное раз-

личными методами, на саму нефть, то получается выход ниже 1 весового процента. Однако на основе технико-экономических соображений обычно не производится непосредственный крекинг нефтей, а для получения циклопентадиена используется соответствующий конденсат, образующийся при деструктивной переработке нефтепродуктов.

Зная упомянутое, целью исследователей было всё больше и больше использовать возможности, представляемые нефтепродуктами. За последнее время многими исследователями изучался вопрос возможности получения циклопентадиена из различных конденсатов углеводородов; так, предметом нескольких американских, английских, советских, немецких патентов является получение циклопентадиена из вышеупомянутых исходных материалов.

В нашей стране тоже велись эксперименты относительно получения циклопентадиена. Так, исследовалась Шандором Варга возможность производства циклопентадиена из головного погона бензола коксовых установок, и выходы, достигаемые при этом. Об исследовании такого характера из нефтепродуктов нам ничего неизвестно.

На кафедре химической технологии несколько лет тому назад по инициативе доктора Пала Шиклоша приступили к задаче производства циклопентадиена из различных углеводородных конденсатов, главным образом, из продуктов пиролиза бензина. Сначала исследовалось содержание циклопентадиена в разных конденсатах, а потом началось изучение методов его получения.

На основании сообщений специальной литературы установлено, что большинство авторов патентов используют для получения склонность циклопентадиена к обратимой димеризации. Дициклопентадиен при температуре, превышающей точку кипения — 170°C , при соответствующих условиях легко восстанавливается в мономер.

Таким образом, технология получения чистого циклопентадиена состоит из следующих промежуточных процессов:

- а) димеризации конденсата, содержащего циклопентадиен путём термической обработки;
- б) перегонки атмосферной и под вакуумом;
- в) мономеризации димера;
- г) повторной димеризации.

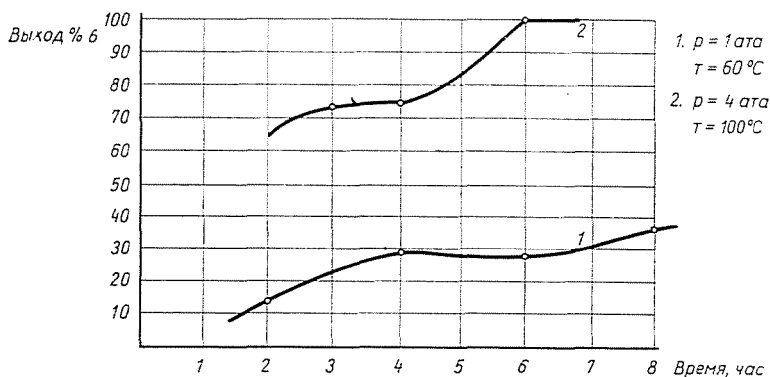
Наши эксперименты проводились выкипающим до 65°C конденсатом жидкого продукта, полученным при пиролизе низкооктановых бензинов. По литературным данным [1, 2] жидкий продукт, образующийся при пиролизе бензина, может содержать циклопентадиен, в зависимости от параметров процесса в количестве 3,5—12%.

Имеющийся в нашем распоряжении конденсат происходил из пиролизного завода г. Мост (ЧССР), и содержал в среднем 2—2,5% циклопентадиена.

Преобладающее большинство конденсата перегонялось до 65°C . Характерные данные указаны на таблице 2.

Таблица 2

Характерные данные пиролизного бензина	
Плотность d_4^{20} г/мл	0,730
Показатель преломления n_D^{20}	1,4430
Содержание вес. %	
Насыщенных	20,84
Олефинов	49,98
Ароматических	26,84
Содержание диенов	2,34



Фиг. 1 Изменение выхода дициклопентадиена

Перечисленные показатели были установлены с помощью стандартных испытаний, а групповой состав методом ФИА. Мы намеревались провести свои эксперименты этим бензином. Ввиду трудности перевозки, продукт был доставлен после более продолжительного времени, так его состав по сравнению с первоначальным значительно изменился, содержание диенов в нём понизилось. Вести эксперименты использованием этого продукта было бы нецелесообразно, ибо он дал бы результаты, резко отклоняющиеся от действительности. Другого соответствующего свежего продукта не было возможно приобрести, так эксперименты приходилось проводить модельной смесью, полученной соответственным смешением чистого циклопентадиена и фракции C_5 пиролизного бензина.

Содержание циклопентадиена смеси, полученной таким образом, составляло примерно 10%, что соответствовало данным, приведенным в литературе.

Эта смесь была подвергнута димеризации при разных условиях (таблица 3) и изучался при этом выход димера (см. фиг. 1). Было установлено, что максимальное количество димера образуется при следующих условиях:

$$\begin{aligned} t &= 100^\circ \text{C}, \\ p &= 4 \text{ ата}, \\ \tau &= 6 \text{ часов}. \end{aligned}$$

Таблица 3

Температура в °С	Давление в ата	Время в часах	Выход дициклопентадиена, %
60	1	2	15,3
60	1	4	28,6
60	1	6	27,3
60	1	8	34,0
100	4	3	73,0
100	4	4	75,1
100	4	6	100,0

Продукт, полученный в процессе димеризации был отделён перегонкой. Сначала при атмосферном давлении выделили выкипающий до 120°C дистиллат, после чего при давлении 55 мм рт.ст. и температуре $95-98^\circ \text{C}$ нами получен концентрат дициклопентадиена.

Полученный нами дициклопентадиен содержал ещё и другие примеси. Об этом свидетельствует и его цвет, являющийся тёмнокоричневым, и его коэффициент преломления, который показывает расхождение с коэффициентом преломления чистого дициклопентадиена. Показатели, полученные в ходе наших экспериментов, приведены в таблице 4.

Таблица 4

Характерные данные дициклопентадиена	
Цвет:	тёмнокоричневый
Плотность D_4^{20} г/мл:	0,9735—0,9790
Температура кипения °С:	164—170
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,5032—1,5085

Производя димеризацию при оптимальных параметрах, выход технического дициклопентадиена составлял 76 весовых %. Полученный таким приёмом дициклопентадиен может быть дальше очищен путём ремономеризации.

Его мономеризация основана на том принципе, что при температурах, превышающих 170 °С, равновесие реакции



сдвинется в направлении образования циклопентадиена. Если из реакционной камеры непрерывно отводить получающийся продукт, то практически можно достичь полного превращения.

Для деполимеризации димера известно несколько процессов. Различные процессы отличаются друг от друга, главным образом, тем, что деполимеризация достигается ими в жидкой или паровой фазах [3, 4, 5].

Преимущество деполимеризации в жидкой фазе состоит в том, что получающийся мономер может быть удалён перегонкой из реакционной смеси, в то время как в случае применения технологии в паровой фазе быстрое удаление образующегося мономера связано с трудностями.

В ходе наших экспериментов были рассмотрены оба варианта, как жидкофазная, так и парофазная мономеризация [4, 5].

Жидкофазная деполимеризация производилась на приборе, представленном на нижеприведённой фигуре, использованием чистого дициклопентадиена.

Деполимеризация происходит на железных опилках при температуре 180 °С. До начала экспериментов в прибор были насыпаны железные опилки, обработанные известным из литературы способом и к ним был добавлен дициклопентадиен в соответствующем количестве. После этого был установлен дефлегматор и включено водяное охлаждение и начался разогрев колбы. Колба нагревалась регулируемым электрическим отоплением. Когда температура жидкости в колбе достигла 180 °С, а в верхней части 42 °С, началась перегонка циклопентадиена. Возникающий мономер был уловлен в ледяном холодильнике. При каждом отдельном эксперименте была установлена чистота продукта и составлен материальный баланс.

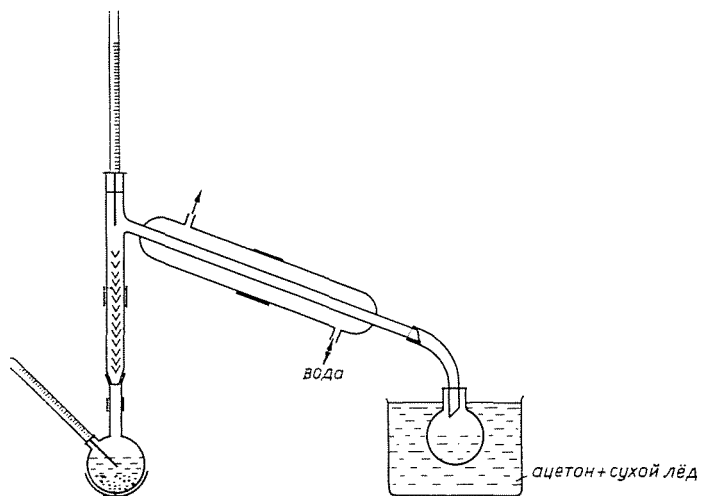
Количественное определение циклопентадиена производилось инфракрасным спектрометром типа UR—20. Для наглядности на фиг. 3 приводится спектр, характеризующий полученный нами циклопентадиен.

Определили выход продуктов, который достигал в оптимальном случае 79—80%. Значит, было установлено, что оптимальный выход, достигаемый вышеуказанным методом, составляет 80%.

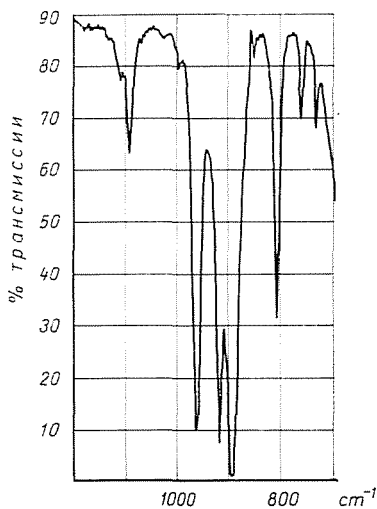
Недостатком этого метода является то, что это — периодический процесс, поэтому в дальнейших экспериментах мы стремились к разработке непрерывного процесса, являющегося с точки зрения крупнозаводского производства в техническом и экономическом отношениях более выгодным.

Непрерывная деполимеризация производилась в паровой фазе на установке, представленной на нижеприведённой фигуре.

Количество тепла, необходимое для осуществления реакции, было сообщено перегретым водяным паром. Как видно на фигуре, до начала

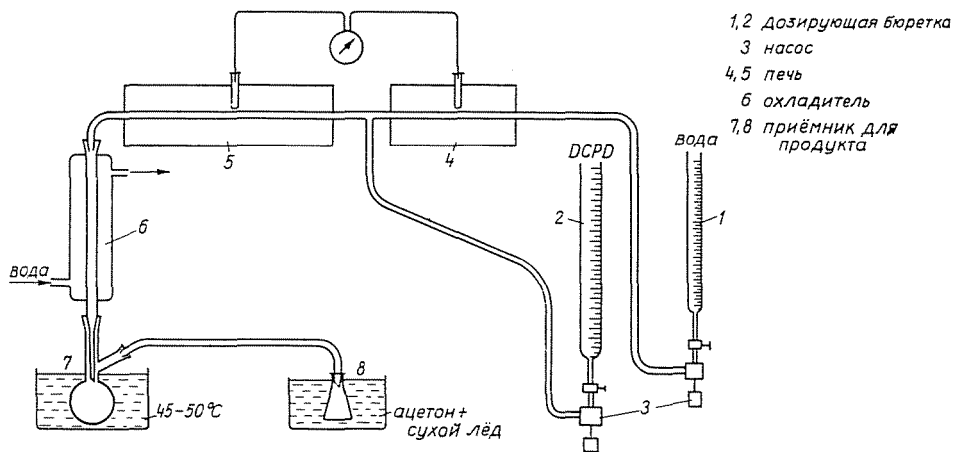


Фиг. 2. Установка для жидкостной деполимеризации.



Фиг. 3. Инфракрасный спектр циклопентадиена

деполимеризации в генераторе пара образовался водяной пар, температуру которого доводили до температуры реакции в пароперегревателе. Количество дциклопентадиена, соответствующее количеству образующегося пара, подавалось в реакционное пространство из дозатора насосом, где реакция происходила, и полученный продукт поступал в водяной холодильник, где водяной пар конденсировался и был уловлен в первом приёмнике с температурой 45—50 °С. Так было достигнуто, что в этой колбе был собран



Фиг. 4. Деполимеризационная установка, служащая для непрерывной парофазной мономеризации

только конденсат воды. Во втором приёмнике, охлаждаемом льдом, был уловлен образовавшийся мономер.

Реакция изучалась при различных температурах в интервале 300—400 °С с применением чистого дициклопентадиена. Это было необходимо, потому что, ведя эксперименты на чистом продукте, было возможно точнее следить за влиянием изменения условий на выход мономера. Наблюдалось, что продолжительность контакта незначительно влияет на выход циклопентадиена. В следующей 5 таблице приведены оптимальные времена пребывания в зоне реакции и выходы, принадлежащие отдельным температурам.

Таблица 5

Оптимальные показатели непрерывной парофазной деполимеризации

Температура в °С	295	320	340	360	400
Время пребывания в зоне реакции в τ сек.	0,31	0,29	0,28	0,28	0,26
Преобразование в вес.%	80	84	85	85	85

Было установлено, что полученный выход циклопентадиена колебался около 85 вес.%.
 Качественные показатели продукта: d_4^{20} 0,8035 — 0,8045 г/мл
 n_{20}^D 1,4560 — 1,4575.

В дальнейшем исследовалась деполимеризация пироконденсата с содержанием дициклопентадиена примерно 10%.

Сначала мономеризация проводилась в реакторе малых габаритов — длиной 350 мм и сечением 7 мм — и при этом получался довольно низкий выход, несмотря на то, что в литературе [5] такая длина реактора считалась удовлетворительной для полной деполимеризации дициклопентадиена.

Сопоставив данные экспериментов, производимых в реакторе удовлетворительных размеров — $L = 700$ мм, $\varnothing = 7$ мм (см. фиг. 3), с величинами, полученными для чистого дициклопентадиена, было установлено, что они по существу совпадают. Так, оказывается, что при непрерывной деполимеризации дициклопентадиен можно преобразовать в мономер с оптимальным выходом в 85%, и что чистота полученного мономера удовлетворительна и подойдёт для осуществления дальнейших реакций даже в случае высших требований. Произведённый таким методом циклопентадиен становится удобным для перевозки и хранения, если повторно подвергается димеризации.

Редимеризация была произведена методом, описанным уже выше.

Выводы

Учитывая изложенное, осуществление получения циклопентадиена предлагается согласно нижеизложенному:

отделение конденсата с температурой кипения до 60° С перегонкой. Последующая за этим термическая обработка в автоклаве при 100° С при давлении 4 ата в течение 6 часов. Разделение образовавшегося димера, что следует производить так, что сперва перегонится при температуре до 120° С при атмосферном давлении. Тогда в остатке концентрируется дициклопентадиен. Этот концентрат перегоняется при давлении 55 мм рт. ст. и собирается конденсат горячий 96—99° С. Это и является собственным дициклопентадиеном. Дальнейшую рафинировку (очистку) рекомендуется производить парофазной деполимеризацией при температуре 320° С.

Литература

1. Борисов, П. А., Рабкина, А. Л.: Нефтехимия 4, № 4, 658—62 (1964).
2. Лавровский, К. П., Бродский, А. М.: Нефтехимия, 5, № 4, 520—27 (1965).
3. ДАНМЕН, Е. А., VAN DER LAASE, J. D.: Zeitschrift für. Anal. Chemie 164, No. 3, 37—48 (1958)
4. Ковач, М., Рашкан, Б.: Химическая Промышленность, № 10, 12—14 г. 1962.
5. UHRIG, K., LYNCH, E., BESKER, H.: Industrial and Eng. Chem. 18, No. 9, 550—53 (1946)

Лили Палоташ-Хершкович, Будапешт XI., ул. Будафоки 8, Венгрия.