

УДК 678.761.002.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ФРАКЦИЯХ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА С ПОМОЩЬЮ ЯМР ¹H-СПЕКТРОСКОПИИ

В.Г. Бондалетов, А.А. Мананкова, Л.И. Бондалетова, А.Л. Вишневская, В.Д. Огородников*

Томский политехнический университет

*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: AManankova@yandex.ru

Рассмотрен процесс димеризации в составе фракции жидких продуктов пиролиза цикlopentadiена – наиболее реакционноспособного компонента. С помощью ЯМР ¹H-спектроскопии измерены текущие концентрации мономера и димера и рассчитаны константы скорости димеризации.

Фракции C₅ и C₉ жидких продуктов пиролиза (ЖПП) содержат в своем составе значительные количества цикlopentadiена (ЦПД) и его димера – дициклопентадиена (ДЦПД). Выделение ЦПД из фракции C₅ осуществляется путем его димеризации с последующей дистилляцией. Далее технический ДЦПД либо поступает на дополнительную очистку, либо объединяется с фракцией C₉. При разделении жидких продуктов пиролиза, выкипающих в интервале температур от 130 до 200 °С, существует возможность получать фракции, обогащенные ДЦПД. Кроме него в состав ЖПП входят другие мономеры, в основном ароматического характера [1, 2].

Известно, что при гомополимеризации ДЦПД является малоактивным мономером, однако, достаточно активно вступающим в реакцию сополимеризации с ароматическими мономерами. При эквимольных соотношениях ДЦПД с другими мономерами или при его избытке процесс сополимеризации протекает с невысоким выходом полимера, низкой степенью конверсии ДЦПД. Влияние дициклопентадиеновых звеньев на технические характеристики синтезируемых нефтеполимерных смол (НПС), образующихся при полимеризации фракций ЖПП, было рассмотрено в ряде работ [3–5]. В частности, в работе [3] было показано, что повышенное содержание ДЦПД в смеси мономеров приводит к повышению цвета олигомера. Кроме того, непрореагировавший ДЦПД остается в массе (НПС), приводя к нежелательным изменениям в продуктах. Удаление ДЦПД из полимера также является технически непростой задачей и зачастую приводит к потере качества полученных продуктов.

Дистилляция дициклопентадиеновой фракции (ДЦПДФ) в различных условиях приводит к продуктам с различным соотношением ЦПД: ДЦПД. Уже при низких температурах и в присутствии ингибиторов ЦПД димеризуется в ДЦПД [6, 7], поэтому свойства получаемых НПС в значительной мере зависят от выбора схемы переработки ДЦПДФ (непрерывной или периодической), т. е. от способов хранения и накопления фракции-сырья. В работах [8–10] была исследована олиго-

меризация ДЦПДФ с использованием каталитических систем на основе тетрахлорида титана и алюминийорганических соединений в интервале температур от 60 до 90 °С, где было показано, что соотношение ЦПД : ДЦПД : стирол определяет выбор алюминийорганического сокатализатора и соотношение компонентов каталитического комплекса. Очевидно, что идентификация и стабилизация исходного состава фракций ЖПП является непременной задачей при постановке технологии получения НПС на производство.

ЦПД является одним из самых реакционноспособных мономеров. Наличие в его молекуле системы сопряженных двойных связей и подвижного атома водорода α-метиленовой группы обуславливает склонность к реакциям конденсации, присоединения и полимеризации [11]. Благодаря своей чрезвычайно высокой активности ЦПД нашел широкое применение в лабораторной и промышленной практике.

Исследования в области полимеризации ЦПД и сополимеризации с другими мономерами являются актуальными. В работе [12] с использованием газожидкостной хроматографии была исследована формальная кинетика димеризации ЦПД (6,6 мас. %) во фракции C₅ и в бензоле в интервале температур от 60 до 130 °С. Качественно было показано, что содимеризация ЦПД с пипериленом и изопреном вносит незначительную погрешность в процесс димеризации. Однако, в работе [13] указывается на более существенную роль побочных процессов содимеризации ЦПД во фракции с пипериленом и изопреном.

В работе [7], посвященной исследованию влияния растворителей на кинетику димеризации ЦПД, приведены значения константы скорости димеризации чистого ЦПД при 20 °С – $20,2 \cdot 10^{-4}$ л/моль·ч, а также разбавленного в ацетонитриле, бензоле, четыреххлористом углероде, дихлорэтано при 20 °С – $5,9 \cdot 10^{-4}$; $10,5 \cdot 10^{-4}$; $13,2 \cdot 10^{-4}$ и $17,6 \cdot 10^{-4}$ л/моль·ч, соответственно.

Исследования димеризации ЦПД в присутствии высококипящих мономеров или в составе высококипящих фракций ЖПП до настоящего времени системно не проводились.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являются кубовые продукты ректификационной колонны К-27 установки ЭП-300, содержащие в качестве основного мономера ДЦПД. При подготовке фракции к исследованию с помощью дистилляции были удалены присутствующие в ней смолистые соединения, продукты окисления и различные антиоксиданты, вводимые в процессе перемещения ЖПП по линиям технологических потоков. Из материального баланса дистилляции было установлено, что сумма смолистых, неперегоняемых до 200 °С продуктов, составляет 10...12 мас. %. Состав исследуемой фракции и дистиллята были исследованы методом газожидкостной хроматографии (ЛХМ-80). Образцы дистиллированной в различных условиях фракции хранили в атмосфере азота в герметично закрытой ампуле в темноте при 25 °С и периодически встряхивали. Измерения спектров проводили с отбором проб под азотом в течение 426 ч.

Состав ДЦПДФ, дистиллята со сроком хранения около 24 сут. в атмосфере азота, а также состав свежеперегнанных с различной скоростью дистиллятов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав дициклопентадиеновой фракции колонны К-27, мас. %

Компоненты	Кубовые продукты колонны К-27	Дистиллят кубовых продуктов К-27	Свежеперегнанный дистиллят кубовых продуктов К-27	
			Образец 1	Образец 2
ЦПД	2,6	5,3	27,9	40,0
Бензол	4,5	7,3	11,6	11,5
Толуол	4,3	4,2	5,5	5,5
Этилбензол	0,6	0,8	1,4	1,4
П-, м-ксилолы	1,0	1,0	2,0	2,0
О-ксилол, стирол	0,8	1,0	1,2	1,2
ДЦПД	63,0	62,4	27,5	15,4
Инден	15	12,9	12,0	11,9
Димер метилДЦПД	1,7	1,6	1,3	1,2
Неидентифиц. углеводороды	6,5	3,5	9,6	9,9

В процессе дистилляции ДЦПДФ основной ее компонент – ДЦПД, деполимеризуется с образованием ЦПД. В дальнейшем при хранении дистиллированных фракций протекают обратимые реакции димеризации, тримеризации и так далее, рис. 1.

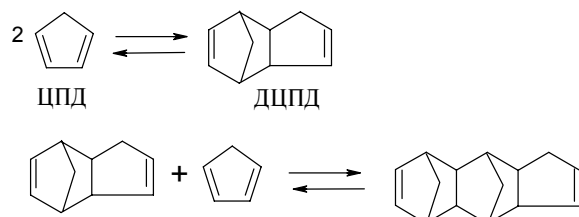


Рис. 1. Реакция димеризации и тримеризации циклопентадиена

В настоящей работе в помощью метода ЯМР ¹H-спектроскопии рассмотрен процесс димеризации

ЦПД в составе фракции ЖПП с пределами выкипания 130...190 °С. Выбор метода связан с термической нестабильностью одного из участников равновесной реакции – ДЦПД, который уже при температурах порядка 100 °С начинает деполимеризоваться. Поэтому применение метода газожидкостной хроматографии с использованием температур колонки до 200 °С представляется нецелесообразным ввиду возможных погрешностей при проведении анализа. В работе рассмотрены изменения в спектрах ЯМР ¹H, происходящие при хранении образцов ДЦПДФ после дистилляции с различным соотношением концентраций ЦПД: ДЦПД. Спектры измеряли в CDCl₃ с помощью ЯМР спектрометра «AVANCE AV 300» («Bruker») внутренний стандарт – ГМДС, 20 °С. Концентрация фракции в CDCl₃ – 20 мас. %.

На рис. 2 представлены спектры ЯМР ¹H ДЦПД 96 %-ной чистоты и продукты дистилляции ДЦПДФ с различным временем хранения.

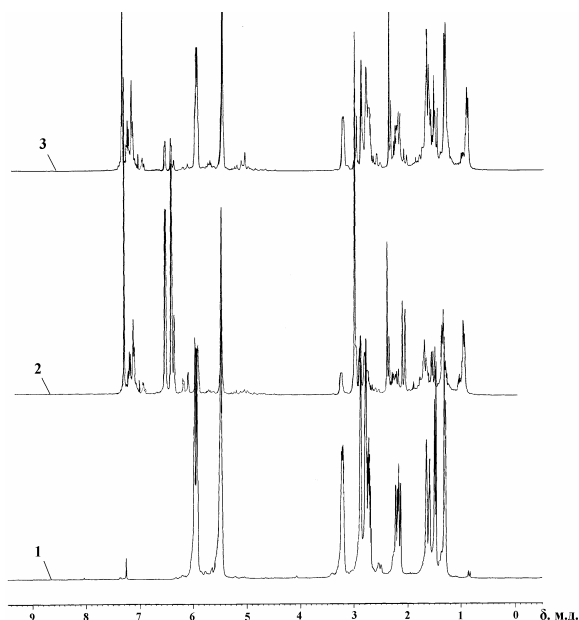


Рис. 2. ЯМР ¹H-спектр: 1) ДЦПД 96 %-ной чистоты и 2, 3) ДЦПДФ после дистилляции через 1 и 426 ч. $C_{0\text{ ЦПД}} = 27,9 \text{ мас. \%}$

Для выбора аналитических сигналов было проведено сравнение ЯМР ¹H-спектров дистиллированных фракций со спектрами чистых образцов ЦПД и ДЦПД. Были рассмотрены группы сигналов в областях 6,60...6,77; 6,53...6,60 и 3,01...3,20 м.д. для ЦПД и в областях 6,00...6,18; 5,55...5,65 и 3,20...3,40 м.д. для ДЦПД, соответственно. Анализ спектров показал, что наибольшие ошибки могут быть допущены в областях низких интенсивностей сигналов вследствие наложения сигналов примесей и продуктов дальнейшей полимеризации на основные сигналы ЦПД и ДЦПД. Сигналы в области от 3,01 до 3,40 м.д. были исключены из анализа вследствие взаимного перекрывания.

Измерения спектров показали, что через 426 ч происходит практически полная димеризация

ЦПД. Условия дистилляции влияют на соотношение основных мономеров во фракции, что подтверждается данными газожидкостной хроматографии. Равновесие между ЦПД и ДЦПД наглядно можно оценить и измерить изменениями интегральных интенсивностей характерных сигналов протонов.

Для фракций с различным содержанием ЦПД (табл. 1) рассмотрены зависимости изменения интенсивностей выбранных сигналов между собой.

Концентрация 40,0 мас. % (образец 1):

$$I_{6,53...6,60} = 1,053 \cdot I_{6,60...6,77} - 1,30; R^2 = 0,992;$$

$$I_{5,55...5,65} = 1,189 \cdot I_{6,00...6,18} - 1,82; R^2 = 0,999.$$

Концентрация 27,9 мас. % (образец 2):

$$I_{6,53...6,60} = 1,040 \cdot I_{6,60...6,77} - 0,39; R^2 = 0,997;$$

$$I_{5,55...5,65} = 1,204 \cdot I_{6,00...6,18} - 1,34; R^2 = 0,998.$$

Ближкие к единице значения коэффициентов при $I_{6,60...6,77}$ и при $I_{6,00...6,18}$ и высокие коэффициенты корреляции свидетельствуют о том, что интегральные интенсивности сигналов характеристических протонов ЦПД и ДЦПД изменяются синхронно в исследуемом временном интервале.

Для расчетов концентраций ЦПД и ДЦПД в продуктах дистилляции использована фракция с исходной суммарной концентрацией ДЦПД и ЦПД $C_0 = 55,4$ мас. % (образец 2). Расчетная формула, связывающая концентрацию ДЦПД с интенсивностями сигналов, приведена ниже:

$$C_{\text{ДЦПД}} = \frac{2 \cdot C_0}{\frac{I_{6,60...6,77}}{I_{6,00...6,18}} + 2}.$$

Обсуждение результатов

На рис. 3 представлены характерные кривые изменения концентрации ЦПД и ДЦПД в дистилляте фракции с течением времени для образца 2.

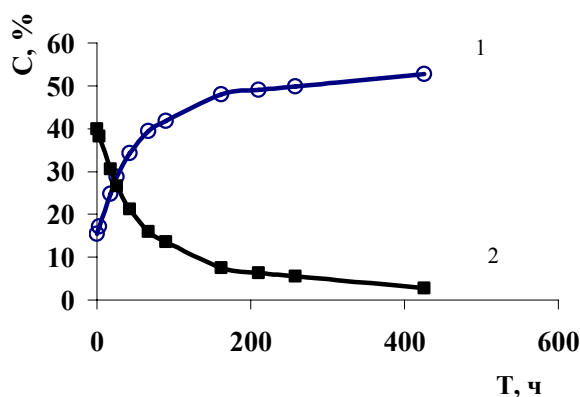


Рис. 3. Зависимость изменения концентраций ДЦПД (1) и ЦПД (2) от времени

Кинетические кривые реакции димеризации ЦПД спрямляются в координатах $1/C - T$ (рис. 4) с коэффициентами корреляции $R^2 = 0,991$. Это свидетельствует о том, что изменение концентрации ЦПД подчиняется бимолекулярному закону.

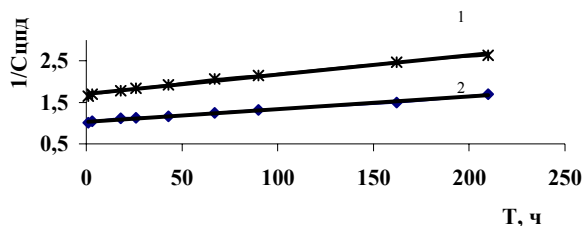


Рис. 4. Кинетические кривые димеризации в дистилляте дициклопентадиеновой фракции с начальной концентрацией ЦПД, мас. %: 1) 27,9; 2) 40,0

Константы скорости реакции димеризации, определенные по классическому уравнению для реакции второго порядка [14], представлены в табл. 2.

Таблица 2. Константы скорости димеризации ЦПД в дистилляте дициклопентадиеновой фракции, $10^{-4} \cdot \text{л} / \text{моль} \cdot \text{ч}$

C_0 цпд, %	Время реакции, ч	
	0...43	0...209
40,0 Образец 1	14,5	20,7
27,9 Образец 2	12,8	15,4

В интервале времени 0...43 ч для образцов 1, 2 константы скорости димеризации мало зависят от начальной концентрации ЦПД и весьма близки между собой ($14,5 \cdot 10^{-4}$ и $12,8 \cdot 10^{-4}$ л/моль·ч), однако, существенно меньше ранее определенных [7] для чистого ЦПД ($20,2 \cdot 10^{-4}$ л/моль·ч в интервале 0...216 ч).

При рассмотрении интервала 0...209 ч константы скорости изменяются до $20,7 \cdot 10^{-4}$ и $15,4 \cdot 10^{-4}$ л/моль·ч, соответственно. Сравнение полученных результатов с данными работы [7] в интервале 0...209 ч для образца 1 указывает на хорошее согласование ($20,2 \cdot 10^{-4}$ и $20,7 \cdot 10^{-4}$ л/моль·ч). Степень конверсии ЦПД в работе [7] при длительности в интервале 0...48 ч — 42 %, в настоящей работе — около 44 %; при длительности 216 ч — 94 %, у нас при 209 ч — около 92 %, что указывает на протекание реакции димеризации ЦПД.

Следует отметить, что вычисленные константы скорости не являются независимыми от начальной концентрации ЦПД и времени реакции. При высоких степенях конверсии (94 % и более, время 209 ч) константы скорости зависят от начальной концентрации ЦПД. Для образца 1 значение $20,7 \cdot 10^{-4}$ уже близко к $20,2 \cdot 10^{-4}$ [8], однако для образца 2 константа димеризации значительно меньше — $15,4 \cdot 10^{-4}$.

Выводы

Рассчитаны константы скорости димеризации ЦПД с начальной концентрацией 40,0 и 27,9 мас. % в интервалах времени 0...43 и 0...209 ч.

Исследование кинетики димеризации ЦПД показало, что более высокой начальной концентрации соответствует большее значение константы скорости реакции. Константа скорости реакции за-

висит также от степени конверсии ЦПД. Вероятно, полученные данные следует рассматривать как следствие погрешностей при измерении спектров и использования расчетного метода определения концентраций ЦПД и ДЦПД. В этой связи измерения концентраций и расчет констант скоростей реакции димеризации ЦПД следует проводить при невысоких степенях конверсии мономера. Рассчитанные константы скорости димеризации ЦПД имеют хорошее согласие с результатами, получен-

ными в сопоставимых условиях другими исследователями.

Таким образом, в настоящей работе с помощью ЯМР ^1H -спектроскопии впервые проведен анализ процесса димеризации ЦПД в составе высококипящих фракций ЖПП. Полученные результаты могут быть использованы для прогноза свойств цикло- и диклопентадиенсодержащих технических фракций, являющихся базовым сырьем для получения ценных высоконенасыщенных олигомерных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. — М.: Химия, 1987. — 240 с.
2. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. — М.: Химия, 1985. — 216 с.
3. Галимов Ж.Ф., Гибадуллина Х.М., Идрисова Т.Ш. Предварительная обработка сырья как способ улучшения качества нефтеполимерной олифы // Химия и технология топлив и масел. — 1994. — № 11–12. — С. 30.
4. Думский Ю.В., Но Б.И., Чередникова Г.Ф., Беляков М.Е., Щербакова Л.Ю., Похмурская М.В., Гуменецкий Т.В. Получение светлой нефтеполимерной смолы улучшенного качества из фракции C_9 продуктов пиролиза // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1994. — № 9. — С. 32–35.
5. Iwase Y.J. Color improvement of petroleum resin // Journal of Elastomers and Plastics. — 1979. — V. 11. — P. 307–316.
6. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. — М.: Химия, 1988. — 166 с.
7. Шуйкин Н.И., Нарышкина Т.И. Кинетическое исследование реакции димеризации циклопентадиена // Журнал физической химии. — 1957. — Т. 31. — Вып. 2. — С. 493–497.
8. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. Полимеризация высококипящих фракций пирооконденсата на каталитических системах типа Циглера — Натта // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 2004. — Т. 47. — Вып. 1. — С. 127–130.
9. Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Ермизин К.В., Кузнецов Н.Н., Вахрамеева О.В. Разработка рациональных методов получения олигомерных продуктов пиролиза установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим» // Пластические массы. — 2004. — № 5. — С. 48–50.
10. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Новиков С.С., Приходько С.И. Исследование взаимодействия некоторых фракций пирооконденсата с каталитической системой $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 2004. — Т. 47. — Вып. 10. — С. 101–105.
11. Циклопентадиен — новый источник сырья для пленкообразователей. Обзорная информация. — М.: НИИТЭХИМ, 1986. — 39 с.
12. Тимкин В.Н., Лавровский К.П., Бродский А.М., Румянцев А.Н. Кинетика димеризации циклопентадиена, содержащегося в бензиновых дистиллатах высокотемпературного пиролиза нефтепродуктов // Нефтехимия. — 1964. — Т. 4. — № 3. — С. 435–439.
13. Лавровский К.П., Румянцев А.Н., Булычев В.П. Кинетика мономеризации содимеров циклопентадиена с изопреном и пипериленом // Нефтехимия. — 1967. — Т. 7. — № 1. — С. 46–50.
14. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1974. — 400 с.

Поступила 07.12.2006 г.