

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039247**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.22

(21) Номер заявки
201800410

(22) Дата подачи заявки
2016.12.29

(51) Int. Cl. **B01D 9/00** (2006.01)
C07C 7/14 (2006.01)
C07C 13/61 (2006.01)

(54) **ДИНАМИЧЕСКИЙ СПОСОБ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА ДЛЯ ОЧИСТКИ
ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ИЗ ПОТОКА СМЕШАННЫХ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

(31) **62/277,641**

(32) **2016.01.12**

(33) **US**

(43) **2018.12.28**

(86) **PCT/IB2016/001951**

(87) **WO 2017/122040 2017.07.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**СЭБИК ГЛОУБЭЛ ТЕКНОЛОДЖИС
Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Среенивасан П.С., Гадгил Омкар Д.,
Махабала П.С. (IN)**

(74) Представитель:
Робинов А.А. (RU)

(56) **US-A-2622114
US-A-2354895
US-A-2540977**

(57) Предложен динамический способ очистки дициклопентадиена из потока смешанных жидких углеводородов, содержащего дициклопентадиен и один или более из C₅ парафина, C₅ олефина, содимеров, циклопентадиена, бензола, винилнорборнена, бициклононадиена, пропенилнорборнена, изопропенилнорборнена, метилбициклононадиена, метилдициклопентадиена и различных второстепенных органических примесей, причем дициклопентадиен выделяют из потока смешанных жидких углеводородов посредством кристаллизации из расплава, выплавления и сбора дициклопентадиена.

B1**039247****039247****B1**

Перекрестная ссылка на родственные заявки

В заявке на данное изобретение заявлен приоритет на основании предварительной заявки на патент США № 62/277641, поданной 12 января 2016 г., полное содержание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Уровень техники область техники

Данное изобретение относится к динамическому способу очистки дициклопентадиена из потока смешанных жидких углеводородов посредством кристаллизации из расплава, выплавления и сбора дициклопентадиена.

Описание области техники

Описание "уровня техники", представленное в данном документе, приведено для общей иллюстрации контекста данного описания. Работа упомянутых здесь же авторов изобретения до той степени, до которой она описана в данном разделе уровня техники, а также аспекты данного описания, которые не могут быть иным образом квалифицированы как известный уровень техники на момент подачи заявки, не являются ни явным, ни предполагаемым признанием известного уровня техники в отношении данного изобретения.

Дициклопентадиен представляет собой воскообразную, бесцветную, горючую жидкость, которую в больших количествах совместно получают в процессе парового крекинга или в результате пиролиза нефти и других нефтяных фракций при получении этилена и пропилена. Дициклопентадиен представляет собой смесь двух оптических изомеров эндо-дициклопентадиена и экзо-дициклопентадиена, и основным компонентом является эндо-дициклопентадиен. При комнатной температуре дициклопентадиен представляет собой бесцветное твердое кристаллическое вещество с камфороподобным запахом, и температура его плавления составляет приблизительно 33,6°C. В течение многих десятилетий дициклопентадиен является чрезвычайно ценным химическим соединением. В качестве мономера его используют при получении широкого ряда смол, таких как ненасыщенные сложные полиэфиры, эпоксидные смолы, ароматические углеводороды и фенольные смолы, циклоолефиновых сополимеров (ЦОС), ароматизаторов и вкусовых добавок, алкидов, акрилатов, поли-дициклопентадиена и т.д. Дициклопентадиен также используют в производстве красок, лаков, инсектицидов, эластомеров, огнезащитных добавок для пластиков, а также термопластичных клеев.

Требуемая чистота дициклопентадиена для производства ненасыщенных сложных полиэфирных смол составляет 84-90% дициклопентадиена по массе. Требуемая чистота дициклопентадиена для производства циклоолефиновых сополимеров, ароматизаторов и вкусовых добавок составляет 90-94% дициклопентадиена по массе, тогда как для поли-дициклопентадиена данный показатель составляет более 98% дициклопентадиена по массе.

Одним из важных применений дициклопентадиена является производство поли-дициклопентадиена. За последние несколько лет потребность в поли-дициклопентадиене существенно выросла в таких применениях, как приборные панели для автомобилей, сантехнические приборы, бытовые товары и т.д., в которых поли-дициклопентадиен характеризуется преимуществом превосходных эстетических свойств и более низкой стоимостью по сравнению с конкурирующими продуктами. Таким образом, существует растущий интерес к разработке более экологичных и экономичных путей производства дициклопентадиена с более высокой степенью чистоты.

Традиционные способы разделения и очистки дициклопентадиена включают многократный крекинг потока углеводородной смеси, дистилляцию циклопентадиена в верхнем погоне дистилляционной колонны, с последующей димеризацией циклопентадиеновых соединений в контролируемых условиях реакции с получением дициклопентадиена. Указанные процессы проводят в относительно высоком диапазоне температур от около 150 до 250°C, и, следовательно, они являются весьма энергозатратными. Кроме того, в указанных процессах разделение достигается в результате разности температур кипения компонентов в потоке углеводородной смеси. Разность температур кипения между со-димерными и тримерными примесями дициклопентадиена является относительно небольшой, поэтому в случае фракционной дистилляции необходимы высокие затраты энергии для достижения чистоты дициклопентадиена более 94% по массе.

С учетом вышеизложенного, задача данного изобретения заключается в обеспечении динамического процесса очистки дициклопентадиена из потока смешанных жидких углеводородов, содержащего соединения C₅, димеры, со-димеры и различные второстепенные органические примеси, посредством кристаллизации из расплава, выплавления и сбора дициклопентадиена.

Сущность изобретения

В соответствии с первым аспектом данное описание относится к динамическому способу очистки дициклопентадиена из потока смешанных жидких углеводородов, включающему i) подачу по меньшей части потока смешанных жидких углеводородов во впускное отверстие установки разделения/очистки, причем указанный поток смешанных жидких углеводородов содержит дициклопентадиен и один или более из C₅ парафина, C₅ олефина, со-димеров, циклопентадиена, бензола, винилборборнена, бициклононадиена, пропенилборборнена и различных второстепенных органических примесей; ii) разделение потока смешанных жидких углеводородов с получением множества потоков смешанных жидких углево-

дородов и пропускание множества потоков смешанных жидких углеводородов через низкотемпературную зону установки разделения/очистки; iii) непрерывное приведение в контакт множества потоков смешанных жидких углеводородов с внутренней стенкой установки разделения/очистки с получением неочищенной кристаллической суспензии, содержащей неочищенную кристаллическую фазу и избыточную жидкую фазу, причем в указанной неочищенной кристаллической фазе присутствуют кристаллы дициклопентадиена; iv) осаждение неочищенной кристаллической фазы на внутренней стенке установки разделения/очистки, v) возврат в цикл по меньшей мере части избыточной жидкой фазы во впускное отверстие установки разделения/очистки; vi) выплавление неочищенной кристаллической фазы по меньшей мере один раз до температуры начала плавления для по меньшей мере частичного расплавления неочищенной кристаллической фазы и/или низкоплавкой примеси, присутствующей в неочищенной кристаллической фазе, с получением очищенной кристаллической фазы, содержащей кристаллы дициклопентадиена, и расплавленной фазы примеси, и выделение расплавленной фазы примеси из очищенной кристаллической фазы; vii) плавление кристаллов дициклопентадиена в очищенной кристаллической фазе на внутренней стенке установки разделения/очистки с получением расплавленного дициклопентадиена, и сбор расплавленного дициклопентадиена.

В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает подачу расплавленного дициклопентадиена во вторую установку разделения/очистки, расположенную после указанной установки разделения/очистки, с получением расплавленного дициклопентадиена, имеющего чистоту по меньшей мере 90%.

В одном варианте реализации неочищенную кристаллическую фазу выплавляют один раз с получением очищенной кристаллической фазы и расплавленной фазы примеси.

В одном варианте реализации неочищенную кристаллическую фазу выплавляют более одного раза с получением очищенной кристаллической фазы и расплавленной фазы примеси, причем температуру выплавления для каждой операции выплавления повышают относительно предыдущей температуры выплавления.

В одном варианте реализации указанный динамический способ с многократным выплавлением обеспечивает получение расплавленного дициклопентадиена, имеющего более высокую чистоту, чем по существу такой же способ, в котором неочищенную кристаллическую фазу выплавляют один раз.

В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает удаление примесей для перенасыщения потока смешанных жидких углеводородов перед его подачей.

В одном варианте реализации поток смешанных жидких углеводородов перед его подачей содержит от 75 до 95% дициклопентадиена по массе.

В одном варианте реализации избыточная жидкая фаза содержит неочищенную фракцию, и указанный способ дополнительно включает вытеснение неочищенной фракции из избыточной жидкой фазы перед возвратом в цикл с получением вытесненной неочищенной фракцией.

В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает фракционную дистилляцию вытесненной неочищенной фракции с помощью дистилляционной колонны для извлечения остаточного дициклопентадиена.

В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает объединение остаточного дициклопентадиена с расплавленным дициклопентадиеном с получением окончательного выхода дициклопентадиена, который выше, чем в способе без такого объединения.

В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает очистку расплавленной фазы примеси во вспомогательной установке разделения/очистки для извлечения расплавленного дициклопентадиена из расплавленной фазы примеси.

В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает объединение расплавленного дициклопентадиена из вспомогательной установки разделения/очистки с расплавленным дициклопентадиеном из указанной установки разделения/очистки с получением окончательного выхода дициклопентадиена, который выше, чем в способе без такого объединения.

В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает сбор избыточной жидкой фазы в резервуаре, расположенном после указанной установки разделения/очистки, и возврат в цикл по меньшей мере части указанной избыточной жидкой фазы из указанного резервуара во впускное отверстие установки разделения/очистки.

В одном варианте реализации указанный динамический способ осуществляют в диапазоне температур от 0 до 40°C.

В соответствии со вторым аспектом данное описание относится к каскадному способу очистки дициклопентадиена из потока смешанных жидких углеводородов, включающему i) подачу по меньшей части потока смешанных жидких углеводородов во впускное отверстие первой установки разделения/очистки, причем указанный поток смешанных жидких углеводородов содержит дициклопентадиен и один или более из C₅ парафина, C₅ олефина, со-димеров, циклопентадиена, бензола, винилнорборнена, бициклононадиена, пропенилнорборнена, изопропенилнорборнена, метилбициклононадиена и метилдициклопентадиена; ii) разделение потока смешанных жидких углеводородов с получением множества потоков смешанных жидких углеводородов и пропускание множества потоков смешанных жидких углево-

дородов через низкотемпературную зону первой установки разделения/очистки; iii) непрерывное приведение в контакт множества потоков смешанных жидких углеводородов с внутренней стенкой первой установки разделения/очистки с получением неочищенной кристаллической суспензии, содержащей неочищенную кристаллическую фазу и избыточную жидкую фазу, причем в указанной неочищенной кристаллической фазе присутствуют кристаллы дициклопентадиена; iv) осаждение неочищенной кристаллической фазы на внутренней стенке первой установки разделения/очистки; v) возврат в цикл по меньшей мере части избыточной жидкой фазы во впускное отверстие первой установки разделения/очистки; vi) выплавление неочищенной кристаллической фазы по меньшей мере один раз до температуры начала плавления для по меньшей мере частичного расплавления неочищенной кристаллической фазы и/или низкоплавкой примеси, присутствующей в неочищенной кристаллической фазе, с получением очищенной кристаллической фазы, содержащей кристаллы дициклопентадиена, и расплавленной фазы примеси, и выделение расплавленной фазы примеси из очищенной кристаллической фазы; vii) плавление кристаллов дициклопентадиена в очищенной кристаллической фазе на внутренней стенке первой установки разделения/очистки с получением первого расплавленного дициклопентадиена; viii) подачу первого расплавленного дициклопентадиена во вторую установку разделения/очистки, расположенную после первой установки разделения/очистки, и повторение разделения, непрерывного приведения в контакт, осаждения, возврата в цикл, выплавления и плавления во второй установке разделения/очистки с получением второго расплавленного дициклопентадиена, имеющего более высокую чистоту, чем первый расплавленный дициклопентадиен.

В соответствии с третьим аспектом данное описание относится к устройству для фракционной кристаллизации, которое содержит i) кристаллизатор, содержащий ia) удлиненную трубу по меньшей мере с одним впускным отверстием, расположенным у первого конца удлиненной трубы, и по меньшей мере одним выпускным отверстием, расположенным у второго конца удлиненной трубы, ib) теплообменник, который окружает указанную удлиненную трубу в виде рубашки, ic) септу, расположенную внутри удлиненной трубы и вблизи по меньшей мере одного впускного отверстия, id) температурный датчик, расположенный вблизи по меньшей мере одного выпускного отверстия; ii) резервуар, расположенный после кристаллизатора и соединенный по текучей среде с указанной удлиненной трубой по меньшей мере через одно выпускное отверстие по линии выпуска и по меньшей мере один клапан; iii) насос, соединенный по текучей среде с указанным резервуаром и по меньшей мере одним впускным отверстием по линии рецикла, причем указанный кристаллизатор обеспечивает разделение жидкой углеводородной смеси с образованием дициклопентадиена и избыточной жидкой фазы, указанная септа обеспечивает распределение жидкой углеводородной смеси, содержащей дициклопентадиен, на внутреннюю стенку указанной удлиненной трубы, указанный резервуар обеспечивает сбор избыточной жидкой фазы, и указанный насос обеспечивает возврат в цикл избыточной жидкой фазы из указанного резервуара во впускное отверстие кристаллизатора.

В одном варианте реализации указанное устройство фракционной кристаллизации дополнительно содержит мешалку, расположенную в указанном резервуаре, для предотвращения кристаллизации избыточной жидкой фазы.

В одном варианте реализации указанное устройство фракционной кристаллизации дополнительно содержит дроссельную диафрагму, расположенную внутри удлиненной трубы и после по меньшей мере одного впускного отверстия и до септы, для регулирования скорости потока смешанных жидких углеводородов.

В одном варианте реализации указанное устройство фракционной кристаллизации дополнительно содержит цилиндрическое сито, присоединенное к внутренней стенке удлиненной трубы, причем указанное цилиндрическое сито обеспечивает увеличение поверхности контакта между жидкой углеводородной смесью и кристаллизатором для облегчения образования зародышей кристаллов дициклопентадиена.

В одном варианте реализации указанная септа является перфорированной и обеспечивает распределение жидкой углеводородной смеси в виде множества жидких углеводородных потоков на указанное цилиндрическое сито для увеличения площади контакта.

Вышеизложенные параграфы приведены в качестве общей вступительной информации, и они не предназначены для ограничения объема следующей формулы изобретения. Описанные варианты реализации, вместе с дополнительными преимуществами станут наиболее понятны со ссылкой на следующее подробное описание, рассматриваемое вместе с сопроводительными графическими материалами.

Краткое описание графических материалов

Более полное признание данного описания и многих его сопутствующих преимуществ станет возможным при более глубоком его понимании со ссылкой на следующее подробное описание, рассматриваемое в сочетании с сопроводительными графическими материалами, среди которых:

На фиг. 1 изображена технологическая схема процесса (ТСП) динамического способа очистки дициклопентадиена из потока смешанных жидких углеводородов с применением кристаллизации из расплава.

На фиг. 2 изображена технологическая схема процесса (ТСП) каскадного способа очистки дицикло-

пентадиена из потока смешанных жидких углеводородов, состоящего из трех одинаковых кристаллизаторов расплава, расположенных последовательно (установки разделения/очистки), и одной дистилляционной колонны.

На фиг. 3 изображена система кристаллизации из расплава (установка разделения/очистки), которую эксплуатируют в динамическом режиме. На данном схематическом изображении системы кристаллизации из расплава представлены удлиненная труба, теплообменник, который окружает удлиненную трубу в виде рубашки, резервуар, циркуляционный насос, трубы, клапан, цилиндрическое сито и септа.

На фиг. 4 изображен состав потока смешанных жидких углеводородов (т.е. сырья), расплавленного дициклопентадиена (т.е. продукта), фазы расплавленной примеси (т.е. выпотевающей фазы) и избыточной жидкой фазы (т.е. маточного раствора) в указанном динамическом способе очистки дициклопентадиена в процессе, включающем одну установку разделения/очистки).

На фиг. 5А изображено содержание дициклопентадиена в расплавленном дициклопентадиене (т.е. продукте) на каждой стадии трехстадийного процесса очистки.

На фиг. 5В изображено содержание примеси (т.е. со-димера (134), метилбициклононадиена и метилдициклопентадиена) в расплавленном дициклопентадиене (т.е. продукте) на каждой стадии трехстадийного процесса очистки.

На фиг. 6 изображена газовая хроматограмма потока смешанных жидких углеводородов, полученная с помощью ГХ-ПИД.

На фиг. 7А изображен масс-спектр со-димера (134), содержащего пропенил- и изопропенилнорборнен.

На фиг. 7В изображен каскад фрагментации пропенилнорборнена.

На фиг. 7С изображен каскад фрагментации изопропенилнорборнена.

На фиг. 8А изображен масс-спектр экзо-дициклопентадиена.

На фиг. 8В изображен каскад фрагментации экзо-дициклопентадиена.

На фиг. 9А изображен масс-спектр эндо-дициклопентадиена.

На фиг. 9В изображен каскад фрагментации эндо-дициклопентадиена.

На фиг. 10А изображен масс-спектр метилбициклононадиена.

На фиг. 10В изображен каскад фрагментации метилбициклононадиена.

На фиг. 11А изображен масс-спектр метилдициклопентадиена.

На фиг. 11В изображен каскад фрагментации метилдициклопентадиена.

На фиг. 12А изображен масс-спектр трициклопентадиена.

На фиг. 12В изображен каскад фрагментации трициклопентадиена.

Подробное описание вариантов реализации изобретения

Далее сделана ссылка на графические материалы, на которых одинаковые ссылочные номера обозначают одинаковые или соответствующие детали для нескольких изображений.

Далее сделана ссылка на фиг. 1. В соответствии с первым аспектом данное описание относится к динамическому способу очистки дициклопентадиена от потока 101 смешанных жидких углеводородов, включающему подачу по меньшей мере части потока смешанных жидких углеводородов во впускное отверстие установки 110 разделения/очистки.

Поток смешанных жидких углеводородов по данному описанию представляет собой смесь дициклопентадиена и одного или более из следующих органических соединений: C_5 парафин, C_5 олефин, со-димеры, циклопентадиен, бензол, винилнорборнен, бициклононадиен, пропенилнорборнен, изопропенилнорборнен, метилбициклононадиен, метилдициклопентадиен и различные второстепенные органические примеси. В потоке смешанных жидких углеводородов могут присутствовать другие углеводородные материалы, включая растворители и/или материалы-носители, имеющие температуру кипения выше, чем температура кипения дициклопентадиена. Предпочтительно поток смешанных жидких углеводородов представляет собой жидкий поток органических углеводородов, который по существу не содержит органической фазы и/или по существу не содержит воды.

Поток смешанных жидких углеводородов можно получать посредством риформинга различного сырья, включая сырую нефть, природный газ и т.д. Процесс риформинга может включать крекинг, деструктивную дистилляцию, пиролиз, гидроочистку и т.п., и, следовательно, поток смешанных жидких углеводородов можно получать из установки крекинга, дистилляционной колонны, установки гидроочистки или из любого другого процесса, который может обеспечивать получение дициклопентадиена в качестве побочного продукта. Поток смешанных жидких углеводородов может содержать одно или более C_5 соединений, димеров, со-димеров и различных второстепенных органических соединений, которые обычно образуются в процессе риформинга ископаемого топливного сырья (например, сырой нефти). Другие углеводородные материалы, которые содержат более 5 атомов углерода, также могут присутствовать, но при их наличии их содержание предпочтительно составляет менее 5%, предпочтительно менее 1% или менее 0,5% по массе относительно общей массы потока смешанных жидких углеводородов. Крекинг представляет собой химический процесс, в котором сложные органические молекулы, такие как алифатические и/или ароматические углеводородные соединения, расщепляются до более простых молекул, таких как легкие углеводороды и олефины, посредством разрушения углерод-углеродных связей.

Указанный химический процесс осуществляют либо посредством тепловой энергии (термический крекинг), либо с применением катализатора (каталитический крекинг). В каталитическом крекинге обычно получают больше бензина с более высоким октановым числом и больше олефиновых побочных продуктов и, следовательно, такой процесс является предпочтительным по сравнению с термическим крекингом.

Предложенный динамический способ включает разделение потока смешанных жидких углеводородов с получением множества потоков 304 смешанных жидких углеводородов и пропускание указанного множества потоков 304 смешанных жидких углеводородов через низкотемпературную зону установки разделения/очистки (как изображено на фиг. 3). Поток смешанных жидких углеводородов можно разделять на множество потоков смешанных жидких углеводородов посредством пропускания потоков смешанных жидких углеводородов через перфорированную септу в форме диска, которая тем не менее может быть любой геометрии, которая обеспечивает достаточную и/или предпочтительную герметизацию и/или соответствует удлиненной трубе 310. Поток смешанных жидких углеводородов также можно разделять на множество потоков смешанных жидких углеводородов с применением разбрызгивателя жидкого потока (описанного в патенте США № US4560108A), или разделителя жидкого потока (описанного в патенте США № US4085776A), или любого устройства, которое обеспечивает разделение жидкого потока на множество потоков.

Предложенный динамический способ дополнительно включает непрерывное приведение в контакт множества потоков смешанных жидких углеводородов с внутренней стенкой установки разделения/очистки. В результате непрерывного приведения в контакт образуется неочищенная кристаллическая суспензия, содержащая неочищенную кристаллическую фазу и избыточную фазу 102. Неочищенная кристаллическая фаза осаждается на внутренней стенке установки разделения/очистки, а избыточная жидкая фаза выходит из установки разделения/очистки.

Непрерывное приведение в контакт относится к процессу, посредством которого множества потоков смешанных жидких углеводородов перемещаются сверху вниз по внутренней стенке установки разделения/очистки, так что текущая жидкость контактирует с по меньшей мере 70% от общей высоты и/или площади внутренней стенки по мере движения жидких потоков вниз. Для непрерывного приведения в контакт необходимо, чтобы по меньшей мере часть текущей жидкости была приведена в контакт с внутренней стенкой в ходе указанного процесса. Для непрерывного приведения в контакт не обязательно, чтобы весь объем или все количество текущей жидкости всегда было приведено в контакт с внутренней стенкой. Непрерывное приведение в контакт отличается от периодического приведения в контакт в том отношении, что для непрерывного приведения в контакт необходим поток потока смешанных жидких углеводородов, тогда как периодическое приведение в контакт не предусматривает течение жидких потоков. Например, периодическое приведение в контакт может относиться к способу, в котором установку разделения/очистки наполняют жидкостью или газом, и жидкость или газ с течением времени приводят в контакт только с частью внутренней стенки установки разделения/очистки.

Низкотемпературная зона представляет собой секцию установки разделения/очистки, содержащую удлиненную трубу, которая может иметь рубашку-теплообменник. Низкотемпературная зона установки разделения/очистки обеспечивает снижение температуры жидкого потока, который находится в непосредственном контакте с ней. В одном варианте реализации 10-100%, предпочтительно 50-90%, более предпочтительно 60-80% и еще более предпочтительно 70% от общей высоты и/или площади удлиненной трубы может иметь рубашку-теплообменник, и, следовательно, низкотемпературная зона, например, составляет по меньшей мере 70% удлиненной трубы. Низкотемпературную зону установки разделения/очистки можно регулировать с помощью управляемой с компьютера охлаждающей установки, в которой охлаждающий агент, который может представлять собой водный раствор гликоля, воду, фторуглерод и т.п., циркулирует в теплообменнике и обеспечивает понижение температуры внутренней стенки установки разделения/очистки со скоростью охлаждения в диапазоне 0,6-2,4°C/ч, предпочтительно 0,6-1,8°C/ч и более предпочтительно 0,6-1,2°C/ч до температуры охлаждения в диапазоне 4-10°C, или 5-9°C, или 6-8°C, или около 7°C.

В одном варианте реализации перед разделением поток смешанных жидких углеводородов имеет исходную температуру в диапазоне 18-26°C, или 20-24°C, или около 22°C. Поскольку поток смешанных жидких углеводородов можно подавать из процесса риформинга, который обычно проводят при повышенных температурах, то поток смешанных жидких углеводородов можно охлаждать до указанной исходной температуры посредством пропускания через охлаждающую установку перед его подачей. В одном варианте реализации указанная установка охлаждения может содержать воздушные охладители, имеющие вращающиеся крыльчатки, расположенные напротив линии подачи, при этом указанные вращающиеся крыльчатки обеспечивают охлаждение потока смешанных жидких углеводородов, движущегося по линии подачи.

В одном варианте реализации для крупномасштабного применения, такого как опытные установки и/или промышленные установки, подачу потока смешанных жидких углеводородов осуществляют со скоростью потока в диапазоне 1-100 л/мин, предпочтительно 10-60 л/мин и еще более предпочтительно 30-40 л/мин, тогда как для мелкомасштабного применения, такого как лабораторная установка, подачу

потока смешанных жидких углеводородов осуществляют со скоростью потока в диапазоне 10-60 мл/мин, предпочтительно 15-40 мл/мин, более предпочтительно 20-30 мл/мин и еще более предпочтительно 25 мл/мин.

Предложенный динамический способ дополнительно включает осаждение неочищенной кристаллической фазы на внутренней стенке установки разделения/очистки. Осаждение относится к процессу, в котором неочищенная кристаллическая фаза предпочтительно образует зародыши на внутренней стенке установки разделения/очистки, а затем предпочтительно происходит кристаллизация.

В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает сбор избыточной жидкой фазы в резервуаре, расположенном после указанной установки разделения/очистки, и возврат в цикл по меньшей мере части указанной избыточной жидкой фазы из указанного резервуара во впускное отверстие установки разделения/очистки.

В одном варианте реализации избыточную жидкую фазу в указанном резервуаре можно нагревать перед возвратом в цикл. Нагревание избыточной жидкой фазы может обеспечивать удаление некоторых летучих примесей и перенасыщение избыточной жидкой фазы, например, дициклопентадиеном. Процесс кристаллизации включает по меньшей мере две стадии и предпочтительно двухстадийное явление, которое включает стадии образования зародышей и роста кристаллов. При образовании зародышей диспергированные кристаллизующиеся молекулы в смеси агрегируются и образуют зародыши. Образованные зародыши продолжают расти до образования крупных кристаллов. При кристаллизации движущей силой является перенасыщение, поскольку оно определяет скорость образования зародышей и скорость роста кристаллов. После исчерпания перенасыщения кристаллическая фаза и жидкая фаза достигают равновесия, и кристаллизация завершается, если не предприняты дополнительные меры для доведения смеси до состояния перенасыщения.

В одном варианте реализации избыточная жидкая фаза содержит неочищенную фракцию, которая может содержать один или более из C_5 парафина, C_5 олефина, циклопентадиена, бензола, винилнорборнена, бициклононадиена, пропенилнорборнена, изопропенилнорборнена, метилбициклононадиена, метилдициклопентадиена, со-димеров и других компонентов, содержащих менее 5 или более 5 атомов углерода, и указанный способ дополнительно включает вытеснение неочищенной фракции из избыточной жидкой фазы перед возвратом в цикл с получением вытесненной неочищенной фракцией 105.

В одном варианте реализации по меньшей мере часть неочищенной фракции 105, содержащей димерные и со-димерные примеси, можно перерабатывать на отдельных технологических стадиях (т.е. дистилляционных колоннах) для извлечения ценных химических соединений, таких как бензол, или винилнорборнен, или бициклононадиен, или пропенилнорборнен, или изопропенилнорборнен, или метилбициклононадиен, или метилдициклопентадиен, и для минимизации отходов. Поскольку поток смешанных жидких углеводородов содержит смесь ценных органических соединений, то вытесненную неочищенную фракцию можно подавать в колонную фракционную дистилляцию или в колонну экстракции жидкости жидкостью, в зависимости от типов органических соединений, присутствующих в вытесненной неочищенной фракции. Например, в одном варианте реализации вытесненную неочищенную фракцию, которая содержит дициклопентадиен, подают во вспомогательную колонну 111 фракционной дистилляции, расположенную после установки разделения/очистки. Вспомогательная колонна фракционной дистилляции содержит колонну 112, два теплообменника 113 и два резервуара 114 в верхней и нижней части колонны. Дистиллированный дициклопентадиен 106 собирают в верхней части вспомогательной колонны фракционной дистилляции. В одном варианте реализации дистиллированный дициклопентадиен 106 можно подавать в установку разделения/очистки для дополнительной очистки. Другие ценные химические соединения, такие как бензол, или винилнорборнен, или бициклононадиен, или пропенилнорборнен, или изопропенилнорборнен, или метилбициклононадиен, или метилдициклопентадиен, также можно собирать из исходящего потока 106, выходящего из вспомогательной колонны фракционной дистилляции.

Предложенный динамический способ также включает выплавление неочищенной кристаллической фазы. Выплавление включает частичное плавление неочищенной кристаллической фазы с получением очищенной кристаллической фазы и расплавленной фазы примеси.

Расплавленную фазу примеси можно затем выводить из установки разделения/очистки с получением очищенной кристаллической фазы. Расплавленная фаза примеси может содержать дициклопентадиен в значительном или незначительном количестве, предпочтительно в количестве менее 40, 30, 20 или 10% по массе относительно общей массы расплавленной фазы примеси.

Выплавление включает повышение температуры внутренней стенки установки разделения/очистки со скоростью повышения температуры до температуры выплавления с целью расплавления кристаллической фазы, которая окклюдирована, абсорбирована и/или сокристаллизована в кристаллах дициклопентадиена, при этом расплавленную фазу примеси отделяют от очищенной кристаллической фазы и собирают из нижней части установки разделения/очистки в указанный резервуар.

В одном варианте реализации расплавленную фазу примеси отделяют от очищенной кристаллической фазы под действием силы тяжести (т.е. обеспечивая возможность вытекания или выпотевания расплавленной фазы примеси из очищенной кристаллической фазы), или под действием центробежной силы

(т.е. центрифуги), или посредством улавливания расплавленной фазы примеси газом-носителем, или посредством промывания жидкостью, или посредством перемешивания (т.е. встряхивания, вращения, перемешивания и т.п.).

Температура выплавления, при которой плавится неочищенная кристаллическая фаза, всегда ниже температуры плавления кристаллов дициклопентадиена, составляющей около 33,6°C. Температура выплавления может составлять 8-33°C, предпочтительно 20-30°C, и более предпочтительно 23-27°C. Скорость нагревания до выплавления, с которой нагревают внутреннюю стенку установки разделения/очистки, может составлять 0,6-3°C/ч, предпочтительно 1-2,8°C/ч, и более предпочтительно 2-2,5°C/ч.

В одном варианте реализации неочищенную кристаллическую фазу выплавляют один раз с получением очищенной кристаллической фазы и расплавленной фазы примеси.

В одном варианте реализации неочищенную кристаллическую фазу выплавляют более одного раза с получением очищенной кристаллической фазы и расплавленной фазы примеси.

В зависимости от исходного содержания дициклопентадиена в потоке смешанных жидких углеводородов, может потребоваться одна или более операций выплавления для получения очищенной кристаллической фазы с требуемой чистотой, например, с чистотой 90-99%, предпочтительно 94-99% и более предпочтительно 97-99%. Например, для потока смешанных жидких углеводородов, состоящего из 93% дициклопентадиена по массе, может потребоваться по меньшей мере две операции выплавления для получения очищенной кристаллической фазы, содержащей по меньшей мере 97% дициклопентадиена по массе. В случае нескольких операций выплавления, температуру выплавления можно повышать, а скорость нагревания до выплавления можно снижать для каждой операции выплавления относительно предыдущей температуры выплавления и предыдущей скорости нагревания до выплавления. Например, внутренняя стенка установки разделения/очистки может изначально иметь температуру 7°C, а поток смешанных жидких углеводородов, выходящий из установки разделения/очистки, может иметь температуру 13°C. Для первого выплавления температуру внутренней стенки установки разделения/очистки можно повышать до 23°C, а расплавленную фазу примеси можно собирать в течение 1 ч. Для второго выплавления температуру внутренней стенки установки разделения/очистки можно повышать до 27°C, а расплавленную фазу примеси можно собирать в течение 45 мин.

В одном варианте реализации указанный динамический способ, включающий несколько операций выплавления, обеспечивает получение расплавленного дициклопентадиена, имеющего более высокую чистоту, чем по существу такой же способ, в котором неочищенную кристаллическую фазу выплавляют один раз. Например, чистота расплавленного дициклопентадиена, полученного способом, включающим по меньшей мере две операции выплавления, по меньшей мере на 1%, или по меньшей мере на 3%, или по меньшей мере на 5% выше, чем из соответствующей неочищенной кристаллической фазы, выплавленной только один раз.

В одном варианте реализации после выплавления можно осуществлять промывание жидкостью для отделения расплавленной фазы примеси от очищенной кристаллической фазы. Для промывания жидкостью можно использовать органический растворитель, который предпочтительно не смешивается с дициклопентадиеном и который может растворять органические примеси. Например, в качестве органического растворителя можно использовать этанол, изопропанол, ацетон, н-гексан, толуол и т.п. Другие органические растворители, которые подходят для промывания очищенной кристаллической фазы, включают низкокипящие органические вещества, такие как пропан, пропен, н-бутан, изобутан, втор-бутан, бутан и т.п. В одном варианте реализации установку разделения/очистки наполняют органическим растворителем и оставляют на некоторое время в статическом состоянии (т.е. без движения). В одном варианте реализации органический растворитель разбрызгивают на расплавленную фазу примеси/очищенную кристаллическую фазу под давлением. Органические примеси в кристаллах дициклопентадиена могут диффундировать и растворяться в органическом растворителе. Органический растворитель, который теперь содержит расплавленную фазу примеси, можно затем сливать из установки разделения/очистки с получением очищенной кристаллической фазы, содержащей кристаллы дициклопентадиена. Остаток промывочных низкокипящих углеводородов, использованных для очистки неочищенной кристаллической фазы, можно извлекать из очищенной кристаллической фазы посредством дистилляции или выпаривания.

В одном варианте реализации после промывания жидкостью над очищенной кристаллической фазой можно пропускать сжатый сухой воздух или инертный газ, такой как азот, для удаления влаги и других летучих соединений из очищенной кристаллической фазы. Сжатый сухой воздух можно подавать с помощью компрессора и системы охлаждения воздуха.

В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает очистку расплавленной фазы примеси во вспомогательной установке разделения/очистки для извлечения расплавленного дициклопентадиена из расплавленной фазы примеси. В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает объединение расплавленного дициклопентадиена из вспомогательной установки разделения/очистки с расплавленным дициклопентадиеном из указанной установки разделения/очистки с получением окончательного выхода дициклопентадиена, который выше, чем в способе без такого объединения.

Предложенный динамический способ также предпочтительно включает плавление кристаллов дициклопентадиена на внутренней стенке установки разделения/очистки с получением расплавленного дициклопентадиена 108 и сбор расплавленного дициклопентадиена.

Указанное плавление включает повышение температуры внутренней стенки установки разделения/очистки до температуры плавления, причем температура плавления по меньшей мере на 5°C, или по меньшей мере на 6°C, или по меньшей мере на 7°C, или по меньшей мере на 8°C, или по меньшей мере на 9°C, или по меньшей мере на 10°C выше температуры выплавления или в случае нескольких операций выплавления - выше последней температуры выплавления.

В одном варианте реализации указанный способ очистки можно использовать для разделения и очистки других типов органических соединений посредством подбора технологических переменных, таких как скорость охлаждения, температура выплавления, температура плавления и, что более важно, температура охлаждения. Например, с применением указанного динамического способа можно разделять и очищать бензол, бензойную кислоту, дихлорбензол, нитрохлорбензол, бисфенол А, ксилол, нафталин, гидразин, крезол или капролактамы.

В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает предварительную очистку потока смешанных жидких углеводородов перед его подачей. Грубая очистка перед подачей может обеспечивать существенное снижение количества установок разделения/очистки, необходимых для очистки. Следовательно, поток смешанных жидких углеводородов можно подавать во вспомогательную дистиляционную колонну, расположенную до указанной установки разделения/очистки, а дистиллированный циклопентадиен можно собирать из верхней части указанной вспомогательной дистиляционной колонны. Дистиллированный циклопентадиен можно дополнительно димеризовать с получением дициклопентадиена в контролируемых условиях реакции с применением реактора, расположенного после вспомогательной дистиляционной колонны и до установки разделения/очистки. Дициклопентадиен, полученный в реакторе димеризации, можно затем смешивать с потоком смешанных жидких углеводородов после дистиляции, и указанные смешанные потоки можно затем подавать в установку разделения/очистки для дополнительной очистки и переработки.

В данном описании кристаллизацию расплава проводят в диапазоне температур от 0 до 40°C, предпочтительно от 0 до 20°C, более предпочтительно от 2 до 15°C и еще более предпочтительно от 6 до 12°C для отделения дициклопентадиена от других примесей. Температурный диапазон может зависеть от исходного содержания дициклопентадиена и органических примесей в потоке смешанных жидких углеводородов. Благодаря более низким рабочим температурам для предложенного динамического способа очистки дициклопентадиена необходимо простое и недорогое технологическое оборудование, а также более простые требования безопасности, по сравнению с традиционными способами разделения и очистки дициклопентадиена. Кроме того, с применением способа, описанного в данном документе, может быть снижено термическое разложение и образование нежелательных побочных продуктов.

В одном варианте реализации поток смешанных жидких углеводородов перед его подачей содержит от 75 до 95%, предпочтительно от 85 до 95% и более предпочтительно от 90 до 95% дициклопентадиена по массе. Предпочтительно, по экономическим соображениям и с точки зрения операционных расходов, поток смешанных жидких углеводородов имеет чистоту по меньшей мере 90% дициклопентадиена по массе.

В одном варианте реализации указанный динамический способ дополнительно включает подачу расплавленного дициклопентадиена во вторую установку разделения/очистки, расположенную после указанной установки разделения/очистки, с получением расплавленного дициклопентадиена, имеющего чистоту 90-99%, предпочтительно 94-99% и более предпочтительно 97-99%. Может потребоваться по меньшей мере три установки разделения/очистки, если поток смешанных жидких углеводородов имеет чистоту менее 90% дициклопентадиена по массе, и если необходимая чистота расплавленного дициклопентадиена составляет около 99%.

Далее сделана ссылка на фиг. 2. В соответствии со вторым аспектом данное описание относится к каскадному способу очистки дициклопентадиена от потока 101 смешанных жидких углеводородов, включающему i) подачу по меньшей части потока смешанных жидких углеводородов в первую установку разделения/очистки, причем указанный поток смешанных жидких углеводородов содержит дициклопентадиен и один или более из C₅ парафина, C₅ олефина, со-димеров, циклопентадиена, бензола, винилнорборнена, бициклононадиена, пропенилнорборнена, изопренилнорборнена, метилбициклононадиена, метилдициклопентадиена и со-димеров; ii) разделение потока смешанных жидких углеводородов с получением множества потоков смешанных жидких углеводородов и пропускание множества потоков смешанных жидких углеводородов через низкотемпературную зону первой установки разделения/очистки; iii) непрерывное приведение в контакт множества потоков смешанных жидких углеводородов с внутренней стенкой первой установки разделения/очистки с получением неочищенной кристаллической суспензии, содержащей неочищенную кристаллическую фазу и избыточную жидкую фазу 102, причем в указанной неочищенной кристаллической фазе присутствуют кристаллы дициклопентадиена; iv) осаждение неочищенной кристаллической фазы на внутренней стенке первой установки разделения/очистки, v) возврат в цикл по меньшей мере части избыточной жидкой фазы 102 во впускное отвер-

стие первой установки разделения/очистки; vi) выплавление неочищенной кристаллической фазы по меньшей мере один раз до температуры начала плавления для по меньшей мере частичного расплавления неочищенной кристаллической фазы с получением очищенной кристаллической фазы, содержащей кристаллы дициклопентадиена, и расплавленной фазы примеси, и выделение расплавленной фазы примеси из очищенной кристаллической фазы; vii) плавление кристаллов дициклопентадиена на внутренней стенке первой установки разделения/очистки с получением первого расплавленного дициклопентадиена 201; viii) подачу первого расплавленного дициклопентадиена во вторую установку разделения/очистки, расположенную после первой установки разделения/очистки, с помощью насоса 210, и повторение разделения, непрерывного приведения в контакт, осаждения, возврата в цикл, выплавления и плавления во второй установке разделения/очистки с получением второго расплавленного дициклопентадиена 202, имеющего более высокую чистоту, чем первый расплавленный дициклопентадиен.

В одном варианте реализации первый расплавленный дициклопентадиен собирают в первый контейнер, расположенный после первой установки разделения/очистки и до второй установки разделения/очистки. Первый расплавленный дициклопентадиен из первого контейнера подают во вторую установку разделения/очистки с помощью циркуляционного насоса 210. Второй расплавленный дициклопентадиен собирают во второй контейнер, расположенный после второй установки разделения/очистки и до третьей установки разделения/очистки. Второй расплавленный дициклопентадиен из второго контейнера подают в третью установку разделения/очистки с помощью другого циркуляционного насоса и осуществляют подачу, непрерывное приведение в контакт, осаждение, возврат в цикл, выплавление и плавление в третьей установке разделения/очистки.

В зависимости от исходного содержания дициклопентадиена в потоке смешанных жидких углеводородов и от требуемого содержания дициклопентадиена в готовом очищенном продукте, может потребоваться несколько установок разделения/очистки. Несмотря на то что технически целесообразно использовать указанный динамический способ для очистки потока смешанных жидких углеводородов с любым содержанием дициклопентадиена, для экономической целесообразности может быть предпочтительно начинать с потока, содержащего по меньшей мере 85% дициклопентадиена по массе. Например, может потребоваться по меньшей мере 3, или 4, или 5 установок разделения/очистки для очистки потока смешанных жидких углеводородов, содержащего по меньшей мере 85%, или по меньшей мере 86%, или по меньшей мере 87%, или по меньшей мере 88%, или по меньшей мере 89%, или по меньшей мере 90% дициклопентадиена по массе, с получением потока, имеющего чистоту по меньшей мере 97%, или по меньшей мере 98%, или по меньшей мере 99% дициклопентадиена по массе в качестве конечного продукта. Может потребоваться более 5 установок разделения/очистки для очистки потока смешанных жидких углеводородов, имеющего чистоту менее 85% дициклопентадиена по массе.

В одном варианте реализации указанный каскадный способ очистки дициклопентадиена дополнительно включает возврат в цикл по меньшей мере части поток 108 продукта (показанного на фиг. 2), во впускное отверстие первой установки разделения/очистки в указанном каскадном процессе.

Далее сделана ссылка на фиг. 3. В соответствии с третьим аспектом данное описание относится к устройству 110 фракционной кристаллизации, которое содержит кристаллизатор 301, который обеспечивает разделение потока смешанных жидких углеводородов с образованием кристаллов дициклопентадиена и избыточной жидкой фазы.

В данном контексте "устройство фракционной кристаллизации" также относится к "установке разделения/очистки", и, следовательно, указанные термины могут быть использованы взаимозаменяемо.

Кристаллизатор содержит удлиненную трубу 310 по меньшей мере с одним впускным отверстием, расположенным у первого конца удлиненной трубы, и по меньшей мере одним выпускным отверстием, расположенным у второго конца удлиненной трубы. Удлиненная труба может содержать стекло и/или металл. Удлиненная труба может иметь цилиндрическую форму и может быть расположена горизонтально или вертикально, хотя предпочтительная конструкция может представлять собой вертикальную цилиндрическую стеклянную удлиненную трубу. Второй конец удлиненной трубы может быть коническим или не коническим. Конический конец может прощать сбор любой жидкой фазы, выходящей из удлиненной трубы и, следовательно, в предпочтительном варианте реализации второй конец удлиненной трубы является коническим. Размер удлиненной трубы для мелкомасштабного применения, такого как лабораторная установка, может составлять не более 100 см в длину (L) и не более 1,9-2,5 см по внутреннему диаметру (D). Отношение длины трубы к внутреннему диаметру (L/D) для указанной удлиненной трубы для мелкомасштабного применения может составлять 30-70, предпочтительно 30-50 и более предпочтительно около 40. Отношение длины трубы к внутреннему диаметру (L/D) для удлиненных труб для крупномасштабного применения может составлять 50-100, предпочтительно 100-300 и более предпочтительно 160-240.

В одном варианте реализации внутренняя стенка удлиненной трубы может иметь шероховатую поверхность. Шероховатость поверхности внутренней стенки удлиненной трубы может быть изотропной (или структурированной) и/или анизотропной (или неупорядоченной). Примером структурированной поверхности могут быть вертикально или горизонтально направленные каналы, поперечная насечка, радиальные или кольцевые каналы, периодические вогнутые и выгнутые выступы и т.п. Средняя шерохо-

ватость поверхности указанной внутренней стенки удлиненной трубы может составлять по меньшей мере 100 мкм, предпочтительно 500-10000 мкм или 1000-5000 мкм. Образованные кристаллы могут легче прилипнуть к шероховатой поверхности и не соскальзывать в процессе их рециклинга и/или выплавления.

Указанный кристаллизатор дополнительно содержит теплообменник 306, который окружает в виде рубашки по меньшей мере часть указанной удлиненной трубы. Теплообменник может быть соединен с управляемой с компьютера вспомогательной охлаждающей установкой, при этом охлаждающий агент, который может представлять собой водный раствор гликоля, воду, фторуглерод и т.п., циркулирует в указанном теплообменнике. Теплообменник может представлять собой полую металлическую трубку или спиральный змеевик, окружающий указанную удлиненную трубу. В одном варианте реализации по меньшей мере 10-100%, предпочтительно по меньшей мере 50-90%, более предпочтительно по меньшей мере 60-80%, и еще более предпочтительно по меньшей мере 70% от общей высоты указанной удлиненной трубы может быть оснащено указанным теплообменником в виде рубашки.

Указанный кристаллизатор дополнительно содержит септу 303, расположенную внутри удлиненной трубы и вблизи по меньшей мере одного выпускного отверстия. Септа разделяет поток смешанных жидких углеводородов на множество потоков 304 смешанных жидких углеводородов и распределяет множество потоков смешанных жидких углеводородов в направлении внутренней стенки удлиненной трубы. Септа может быть изготовлена из стекла или металла, в зависимости от потока смешанных жидких углеводородов, и может быть использована в любой форме, предпочтительно в форме диска, или цилиндра, или сферы.

В одном варианте реализации септа может представлять собой септу в форме диска и может быть перфорированной для образования множества потоков, что обеспечивает более высокую поверхность контакта с внутренней стенкой удлиненной трубы, чем по существу такая же септа без перфорации. Перфорация в септе может быть разной, в зависимости от физических характеристик потока смешанных жидких углеводородов, таких как вязкость, скорость потока и т.д. Например, для низковязких потоков септа может иметь множество мелких отверстий, как в насадке для душа, а для высоковязких потоков септа может иметь меньшее количество более крупных отверстий, как в швейцарском сыре. Расположение и угловое направление септы также можно регулировать с помощью устройства механической настройки, присоединенного к ней.

В одном варианте реализации септа представляет собой каналный распределитель в форме диска для распределения потока смешанных жидких углеводородов в виде множества проточных каналов, которые приведены в контакт с внутренней стенкой удлиненной трубы.

В одном варианте реализации можно использовать более одной септы на разной высоте указанной удлиненной трубы для распределения потока смешанных жидких углеводородов в различных направлениях.

В одном варианте реализации для разделения потока смешанных жидких углеводородов на множество потоков можно использовать вращающийся разбрызгиватель (описанный в патенте США № US4560108A). Сужающееся-расширяющееся сопло у выходных отверстий указанного вращающегося разбрызгивателя обеспечивает образование проточных струй, и вращающийся разбрызгиватель под напором разбрызгивает поток на внутреннюю стенку удлиненной трубы.

В одном варианте реализации для разделения потока смешанных жидких углеводородов на множество потоков можно использовать разделитель жидкого потока (описанный в патенте США № US4085776A).

Указанный кристаллизатор дополнительно содержит температурный датчик 307, расположенный после удлиненной трубы, для измерения температуры потока смешанных жидких углеводородов или другого исходящего потока, который выходит из кристаллизатора по меньшей мере через одно выпускное отверстие. Температурный датчик может представлять собой термопару любого вида, или термометр, или указатель температуры.

Устройство фракционной кристаллизации дополнительно содержит резервуар 311, расположенный после кристаллизатора, сообщающийся по текучей среде с удлиненной трубой через выпускное отверстие, линию перекачивания и клапан и обеспечивающий сбор избыточной жидкой фазы. Указанный резервуар может быть изготовлен из металла, стекла или керамики. Указанный резервуар может быть герметичным или не герметичным, в зависимости от типа используемых углеводородных потоков. Объем резервуара для мелкомасштабного применения, такого как лабораторная установка, может составлять не более 500 мл, предпочтительно 100-400 мл, и более предпочтительно 200-300 мл, тогда как для крупномасштабного применения, такого как опытные установки и/или промышленные установки, объем резервуара может составлять по меньшей мере 500 л, предпочтительно 1000-5000 л и более предпочтительно 2000-3000 л.

В одном варианте реализации указанный резервуар дополнительно содержит мешалку 312, расположенную внутри резервуара для перемешивания избыточной жидкой фазы и для предотвращения кристаллизации избыточной жидкой фазы в указанном резервуаре. В одном варианте реализации мешалка может представлять собой магнитную мешалку или механическую мешалку (т.е. крыльчатку). В одном варианте реализации магнитная мешалка может представлять собой магнит, помещенный в магнитное

поле, созданное магнитной пластиной, расположенной под указанным резервуаром. Угловую скорость магнитной мешалки можно регулировать посредством изменения интенсивности магнитного поля.

В одном варианте реализации магнитная пластина также может обеспечивать нагревание (или обеспечивать пониженную температуру с помощью вспомогательного охлаждающего устройства) для регулирования температуры избыточной жидкой фазы в резервуаре.

Устройство фракционной кристаллизации дополнительно содержит насос 309, соединенный по текучей среде с указанным резервуаром и впускным отверстием кристаллизатора через трубопроводы. Указанный насос обеспечивает возврат в цикл избыточной жидкой фазы из указанного резервуара в кристаллизатор через впускное отверстие. Насос может быть центробежным, или ротационным, или поршневым насосом прямого вытеснения.

Устройство фракционной кристаллизации дополнительно содержит трубопроводы 313 для соединения по текучей среде кристаллизатора с резервуаром, резервуара с насосом и насоса с кристаллизатором. Трубопроводы могут быть изготовлены из стекла, пластика или металла, в зависимости от типа используемого углеводородного потока.

В одном варианте реализации трубопроводы обернуты огнестойкой нагревательной лентой для предотвращения кристаллизации и осаждения внутри трубопроводов.

В одном варианте реализации избыточную жидкую фазу нагревают внутри указанного резервуара до ее возврата в цикл для предотвращения кристаллизации и осаждения внутри трубопроводов.

В одном варианте реализации можно использовать антипригарные трубки, такие как трубки из политетрафторэтилена (ПТФЭ®) вместо указанных транспортных трубопроводов для предотвращения кристаллизации и осаждения внутри транспортных трубопроводов. Антипригарные пластиковые трубки могут обеспечивать скользкие поверхности вдоль пути движения жидких потоков благодаря снижению поверхностной энергии. Таким образом, антипригарные пластиковые трубки могут сокращать время пребывания дициклопентадиена внутри транспортных трубок/трубопроводов, что, в свою очередь, может снижать или предупреждать кристаллизацию и осаждение внутри трубопроводов.

В одном варианте реализации указанное устройство фракционной кристаллизации дополнительно содержит клапан 308, расположенный на транспортном трубопроводе, который соединяет по текучей среде кристаллизатор с резервуаром. Указанный клапан может представлять собой шиберный клапан или запорный клапан. Указанный клапан также можно использовать для регулирования скорости потока избыточной жидкой фазы, выходящей из кристаллизатора.

В одном варианте реализации указанное устройство фракционной кристаллизации дополнительно содержит дроссельную диафрагму 302, расположенную внутри удлиненной трубы и после впускного отверстия и до септы, для регулирования скорости потока смешанных жидких углеводородов, движущихся внутри кристаллизатора. Дроссельная диафрагма может представлять собой тонкую круглую пластину или пластину в форме диска, которая имеет сужающееся-расширяющееся отверстие. Скорость потока смешанных жидких углеводородов можно регулировать, зная гидростатическое давление до и после дроссельной диафрагмы. Изменяя скорость потока смешанных жидких углеводородов, можно регулировать время пребывания потока смешанных жидких углеводородов в кристаллизаторе. Следовательно, дроссельная диафрагма может влиять на технологическое время и количество повторов рецикла, необходимое для достижения требуемой чистоты и выхода продукта. Например, слишком высокая скорость потока может обеспечивать малое время пребывания и, следовательно, может потребоваться дополнительный возврат в цикл, тогда как слишком низкая скорость потока может приводить к увеличению общего технологического времени.

В одном варианте реализации устройство фракционной кристаллизации дополнительно содержит цилиндрическое сито 305, прикрепленное к внутренней стенке удлиненной трубы. Цилиндрическое сито может обеспечивать увеличение поверхности контакта между потоком смешанных жидких углеводородов и внутренней стенкой удлиненной трубы в кристаллизаторе для увеличения времени пребывания потока смешанных жидких углеводородов в кристаллизаторе для облегчения образования зародышей кристаллов дициклопентадиена. Цилиндрическое сито является предпочтительным, поскольку оно может обеспечивать более высокую поверхность контакта и может ускорять теплоперенос, необходимый для выплавления и плавления. Цилиндрическое сито также может препятствовать соскальзыванию кристаллов дициклопентадиена в процессе рецикла и выплавления.

В одном варианте реализации цилиндрическое сито изготовлено из металла с относительно высокой теплопроводностью, такого как нержавеющая сталь, медь или медные сплавы, для снижения тепловой инерции во время теплообменник процессов (охлаждения, нагревания) в теплообменнике.

В одном варианте реализации отверстия в цилиндрическом сите представляют собой квадраты размером по меньшей мере 1 мм^2 (как москитная дверная решетка), и указанное цилиндрическое сито по всей длине обернуто вокруг внутренней стенки указанной удлиненной трубы.

В одном варианте реализации отверстия в цилиндрическом сите являются многоугольными и/или шестиугольными (как в проволочной сетке) с плотностью не более $40 \text{ отверстий/см}^2$, и указанное цилиндрическое сито по всей длине обернуто вокруг указанной удлиненной трубы.

В одном варианте реализации цилиндрическое сито может покрывать по меньшей мере часть внут-

ренной стенки удлиненной трубки.

Приведенные ниже примеры представлены для дополнительной иллюстрации способов осуществления указанного динамического способа очистки дициклопентадиена с применением описанного устройства фракционной кристаллизации и для дополнительного описания состава каждого потока, и они не предназначены для ограничения объема формулы изобретения.

Пример 1.

Установка кристаллизации из расплава, изображенная на фиг. 3, состоит из одностеночной стеклянной трубки с рубашкой (300 мм в длину и 10 мм по внутреннему диаметру (ID)), установленной вертикально с запорным краном на нижнем конце. Рубашка стеклянной трубки соединена с баней постоянной температуры для циркуляции охлаждающего агента, такого как водный раствор гликоля или вода, оснащенной устройством автоматического программирования температуры охлаждающего агента. В качестве резервуара для дициклопентадиена использовали стеклянную колбу (50 мл). Использовали комплект магнитной мешалки для перемешивания жидкости в резервуаре с целью обеспечения однородного состава содержимого резервуара. Использовали жидкостный циркуляционный насос для подачи жидкости до резервуара в верхнюю часть стеклянной трубки. Небольшой металлический (из нержавеющей стали) диск (септу) с диаметром, примерно на 1-2 мм меньше внутреннего диаметра стеклянной трубки, устанавливали в верхней части кристаллизатора, так чтобы он имел одинаковый отступ по всей окружности. Металлический диск выполняет функцию распределителя для закачиваемой жидкости, чтобы ее поток был направлен вдоль внутренней стенки стеклянной трубки с рубашкой. Температурный датчик устанавливали непосредственно под наконечником запорного крана у нижнего конца стеклянной трубки для измерения температуры вытекающей жидкости. Жидкость, выходящую из стеклянной трубки с рубашкой, с помощью трубки (транспортной линии) сливали в резервуар, описанный ранее. Всасывающая трубка (трубопровод) из указанного резервуара обеспечивала подачу в циркуляционный насос, описанный ранее. Металлические трубки оборачивали огнестойкой нагревательной лентой для предотвращения осаждения твердых веществ в трубках, соединяющих резервуар с насосом и насос с трубкой, оснащенной рубашкой.

Описанная установка кристаллизации из расплава аналогична установке кристаллизации из расплава "Sulzer", используемой для очистки акриловой кислоты. Устройство кристаллизации из расплава "Sulzer" представляет собой динамический кристаллизатор, описанный в патенте США № US5504247A.

Пример 2.

Методика эксперимента.

В одном эксперименте в резервуар выливали 40,0-75,0 г сырьевого дициклопентадиена и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Циркуляционный насос обеспечивал возврат жидкости в стеклянную трубку с рубашкой со скоростью потока 25,0 мл/мин. Температуру постепенно понижали с 22,0 до 7,0°C со скоростью снижения 0,6-2,4°C. Сырьевую дициклопентадиеновую жидкость, которую возвращали в верхнюю часть стеклянной трубки с рубашкой, пропускали вдоль внутренней стенки стеклянной трубки с рубашкой и собирали в резервуаре для следующего рецикла. Описанный рецикл продолжали до образования достаточного количества кристаллов на внутренней стенке стеклянной трубки. Уровень жидкости в резервуаре контролировали для получения количественной оценки образовавшихся кристаллов. После образования в стеклянной трубке достаточного количества кристаллов, насос выключали и останавливали поток жидкости, и остаточную жидкость из стеклянной трубки сливали в резервуар. Жидкость, оставшуюся в резервуаре, собирали в отдельный флакон и помечали как "маточный раствор". Затем температуру охлаждающего агента постепенно повышали до 0,1-3,0°C. На данной стадии селективно плавили неочищенные слои на кристаллах, а жидкость, образовавшуюся в данном процессе, сливали в отдельный контейнер, помеченный как "выпотеваящая фаза". Наконец, температуру охлаждающего агента повышали до 40,0°C и плавили кристаллы в стеклянной трубке, и расплавленные кристаллы собирали в отдельном флаконе, помеченном как "продукт".

Пример 3.

На первой стадии кристаллизации в качестве сырья использовали 68,62 г дициклопентадиена. Состав сырьевого материала представлен в табл. 1. Сырьевой дициклопентадиен пропускали через стеклянную трубку с рубашкой со скоростью потока 25 мл/мин. Первоначальная температура охлаждающего агента составляла 16,0°C, а фактическая измеренная температура жидкости, сливаемой из нижнего выпускного отверстия стеклянной трубки, составляла 18,3°C. Температуру охлаждающего агента понижали со скоростью 1,2°C/ч. Поток дициклопентадиена останавливали, когда температура охлаждающего агента достигала 9,5°C. В этот момент температура потока дициклопентадиена составляла 13,7°C. Маточный раствор собирали в отдельный пробоотборный флакон, и его масса составляла 48,29 г. Состав маточного раствора представлен в табл. 2. Затем температуру охлаждающего агента повышали до 9,6°C и в течение 1 ч собирали 0,96 г выпотевающей фазы. Состав выпотевающей фазы также представлен в табл. 3. Наконец, температуру охлаждающего агента повышали до 40,0°C и собирали в качестве продукта 12,75 г расплавленного дициклопентадиена в отдельный флакон. Состав продукта представлен в табл. 4. Метилдициклопентадиен-1, 2 и 3 представляет собой смесь трех изомеров метилдициклопентадиена.

Таблица 1

Состав сырьевого потока

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	3,29
Экзо-дициклопентадиен	0,71
Эндо-дициклопентадиен	93,07
Метилбициклононадиен	0,72
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	1,25

Таблица 2

Состав маточного раствора

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	3,54
Экзо-дициклопентадиен	0,77
Эндо-дициклопентадиен	92,47
Метилбициклононадиен	0,79
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	1,36

Таблица 3

Состав выпотевающей фазы

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	3,74
Экзо-дициклопентадиен	0,79
Эндо-дициклопентадиен	92,06
Метилбициклононадиен	0,84
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	1,40

Таблица 4

Состав продукта

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	2,20
Экзо-дициклопентадиен	0,58
Эндо-дициклопентадиен	95,19
Метилбициклононадиен	0,46
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	1,00

Пример 4.

Расплавленные кристаллы, собранные из различных экспериментов на первой технологической стадии (как описано), смешивали друг с другом с получением сырья для второй стадии, которая была аналогична первой стадии. На второй стадии в качестве исходного материала использовали 34,21 г дициклопентадиена. Состав сырьевого материала представлен в табл. 5. Сырьевой дициклопентадиен пропускали через стеклянную трубку с рубашкой со скоростью потока 25 мл/мин. Первоначальная температура охлаждающего агента составляла 21,0°C, а фактическая измеренная температура жидкости, сливаемой из нижнего выпускного отверстия стеклянной трубки, составляла 20,9°C. Температуру охлаждающего агента понижали со скоростью 0,6°C/ч. Поток дициклопентадиена останавливали, когда температура охлаждающего агента достигала 19,1°C. В этот момент фактическая температура жидкости составляла 19,7°C. Маточный раствор собирали в отдельный пробирочный флакон, и его масса составляла 6,08 г. Состав маточного раствора представлен в табл. 6. Затем температуру охлаждающего агента повышали до 23,0°C и в течение 1 ч собирали 0,92 г выпотевающей фазы 1. Затем температуру охлаждающего агента повышали до 27,0°C и в течение 45 мин собирали 1,15 г выпотевающей фазы 2. Состав выпотевающих фаз представлен в табл. 7 и 8 соответственно. Наконец, температуру охлаждающего агента повышали до 45,0°C и собирали расплавленный продукт в отдельный флакон. Количество расплавленного продукта составляло 3,73 г, а состав представлен в табл. 9.

Таблица 5
Состав сырьевого потока, использованного
на второй стадии

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	2,15
Экзо-дициклопентадиен	0,56
Эндо-дициклопентадиен	95,19
Метилбициклононадиен	0,58
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	0,9

Таблица 6
Состав маточного раствора, собранного
на второй стадии

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	2,34
Экзо-дициклопентадиен	0,60
Эндо-дициклопентадиен	94,73
Метилбициклононадиен	0,65
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	0,96

Таблица 7
Состав выпотевающей фазы 1, собранной
на второй стадии

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	2,10
Экзо-дициклопентадиен	0,56
Эндо-дициклопентадиен	95,22
Метилбициклононадиен	0,58
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	0,91

Таблица 8
Состав выпотевающей фазы 2, собранной
на второй стадии

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	1,69
Экзо-дициклопентадиен	0,49
Эндо-дициклопентадиен	96,14
Метилбициклононадиен	0,44
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	0,82

Таблица 9
Состав продукта, собранного
на второй стадии

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	1,06
Экзо-дициклопентадиен	0,36
Эндо-дициклопентадиен	97,41
Метилбициклононадиен	0,26
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	0,66

Таблица 10
Состав сырьевого потока, использованного
на третьей стадии

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	1,03
Экзо-дициклопентадиен	0,73
Эндо-дициклопентадиен	97,36
Метилбициклононадиен	0,24
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	0,24

Таблица 11
Состав маточного раствора, собранного
на третьей стадии

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	1,18
Экзо-дициклопентадиен	0,78
Эндо-дициклопентадиен	96,93
Метилбициклононадиен	0,02
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	0,3

Таблица 12
Состав выпотевающей фазы, собранной
на третьей стадии

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	0,79
Экзо-дициклопентадиен	0,62
Эндо-дициклопентадиен	97,75
Метилбициклононадиен	0,01
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	0,25

Таблица 13
Состав продукта, собранного
на третьей стадии

Соединение	Мас. %
со-димер (134)	0,43
Экзо-дициклопентадиен	0,45
Эндо-дициклопентадиен	98,71
Метилбициклононадиен	0,09
Метилдициклопентадиен-1,2 и 3	0,14

Пример 5.

Расплавленные кристаллы, собранные из различных экспериментов на второй технологической стадии (как описано), смешивали друг с другом с получением сырья для третьей стадии, который был аналогичен продукту второй стадии. На третьей стадии в качестве исходного материала использовали 50,92 г дициклопентадиена. Состав сырья представлен в табл. 10. Сырьевой дициклопентадиен пропускали через стеклянную трубку с рубашкой со скоростью 25 мл/мин. Исходная температура охлаждающего агента составляла 26°C. Температуру охлаждающего агента понижали со скоростью 0,3°C/ч. Поток дициклопентадиена останавливали, когда температура охлаждающего агента достигала 23°C. Маточный раствор собирали в отдельный пробоотборный флакон, и его масса составляла 27,73 г. Состав маточного раствора представлен в табл. 11. Затем температуру охлаждающего агента повышали до 27°C и в течение 1 ч собирали 1,34 г выпотевающей фазы, состав которой представлен в табл. 12. Наконец, температуру охлаждающего агента повышали до 40°C и собирали расплавленный продукт в отдельный флакон. Количество расплавленного продукта составляло 5,62 г, а состав представлен в табл. 13.

Пример 6.

Для получения дициклопентадиена со степенью чистоты выше 99% может потребоваться четвертая стадия кристаллизации. В эксперименте четвертой стадии в качестве сырья использовали продукт третьей стадии (расплавленные кристаллы). Температура охлаждающего агента и рабочая температура на четвертой стадии кристаллизации из расплава должны быть немного выше, чем на третьей стадии. Остальная часть процедуры остается такой же, как описано на первой, второй и третьей стадии.

Выпотевающие фазы и фракции маточного раствора, полученные на разных стадиях, можно соответствующим образом возвращать в цикл на другую или предшествующую стадию для повышения выхода требуемых дициклопентадиеновых фракций, с применением способов, хорошо известных в практике технологии кристаллизации из расплава.

Пример 7.

На фиг. 4 представлены изменения состава различных фракций в ходе указанного способа динамической кристаллизации из расплава в одну стадию. На диаграмме показано увеличение чистоты дициклопентадиена, а также снижение всех остальных примесей, таких как со-димер (134), метилбициклонодиен и метилдициклопентадиен, от сырья до продукта. Данная диаграмма наглядно демонстрирует эффективность отделения примесей от неочищенного дициклопентадиена предложенным способом динамической кристаллизации из расплава.

На фиг. 5А показано увеличение чистоты продукта (т.е. мас. % дициклопентадиена) на каждой стадии трехстадийного процесса очистки. На фиг. 5В показано также снижение содержания примесей на каждой стадии процесса очистки.

В экспериментах, проведенных в лабораторном масштабе, продукт одной стадии нельзя напрямую использовать в качестве сырья для последующей стадии, поскольку количество продукта, полученного на каждой стадии, может быть недостаточным для использования в качестве сырья на следующей стадии. Поэтому для получения сырья для следующей стадии можно смешивать продукты параллельных экспериментов одинаковых стадий. Такое смешивание может приводить к небольшому различию состава продукта, полученного на данной стадии, и состава сырья для следующей стадии. Соответственно, диаграмма зависимости чистоты продукта от количества стадий изображена в виде трех отдельных линий, а не одной сплошной линии. Такая же логика применима к диаграмме зависимости содержания примесей от стадии.

На диаграммах на фиг. 5А и 6В показано, что с каждой стадией имеет место значительное увеличение чистоты, и существует возможность получения продукта с чистотой, существенно превышающей 99 мас. % дициклопентадиена, при увеличении количества стадий очистки. Однако, как и в любом процессе выделения, должен быть экономический компромисс между чистотой продукта, инвестициями и операционными расходами, которые ограничивают максимальное количество стадий очистки, которые можно использовать.

Пример 8.

Предложено экспериментальное исследование с целью оценки состава дициклопентадиена на каждой стадии динамического процесса кристаллизации из расплава. Состав каждого образца (т.е. сырья, продукта, выпотевающей фазы и маточного раствора) оценивали с помощью газового хроматографа, который использовали вместе с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД), и газового хроматографа, который использовали вместе с масс-спектрометром (ГХ-МС). Концентрацию дициклопентадиена (ДЦПД) на каждой стадии динамического процесса кристаллизации из расплава измеряли относительно сертифицированного эталонного стандарта, приобретенного у компании Acros Organics.

Условия, при которых измеряли состав каждого образца, представлены в табл. 14 и 15 соответственно.

Таблица 14

Экспериментальные условия ГХ-ПИД

Прибор	Газовый хроматограф Agilent 6890N
Колонка	Капиллярная колонка HP-5, 30 м x 0,32 мм x 0,25 мкм
Температура на входе S/SL	160 °C
Объем введенной пробы	1,0 мкл с помощью шприца объемом 10 мкл
Коэффициент деления потока	1:10
Температурная программа печи	1. Исходная: 60 °C в течение 1 мин. 2. Повышение со скоростью 10 °C до 200 °C и выдерживание в течение 5 мин.
Температура датчика	210 °C
Газ-носитель и скорость потока	Гелий, 1,1 мл/мин., режим постоянного потока
Подготовка образца	10 мкл образца разбавляли до 1000 мкл с использованием ацетонитрила в качестве растворителя

Таблица 15

Экспериментальные условия ГХ-МС

Прибор	Квадрупольный ГХ-МС Thermo Scientific серии DSQ-II
Колонка	Капиллярная колонка HP-5, 30 м x 0,32 мм x 0,25 мкм
Температура на входе S/SL	160 °C
Объем введенной пробы	1,0 мкл с помощью шприца объемом 10 мкл
Коэффициент деления потока	1:50
Температурная программа печи	1. Исходная: 60 °C в течение 1 мин. 2. Повышение со скоростью 10 °C до 200 °C и выдерживание в течение 5 мин.
Газ-носитель и скорость потока	Гелий, 1,1 мл/мин., режим постоянного потока
Температура транспортной линии	200 °C
Температура источника ионов	200 °C
Режим МС	Электронная ионизация, сканирование m/z от 40 до 250
Подготовка образца	10 мкл образца разбавляли до 1000 мкл с использованием ацетонитрила в качестве растворителя

Пример 9.

Состав каждого образца измеряли методами ГХ-ПВД и ГХ-МС. Иллюстративная газовая хроматограмма сырья представлена на фиг. 6.

Пики на фиг. 6 идентифицировали методом ГХ-МС [J. Chromatogr. Sci. (1971), 9(10):635-638]. Соответственно, было обнаружено, что со-димер (134), который содержит пропенил- и изопрпенилнорборнен, элюируется примерно через 6,2 мин. (как изображено на фиг. 6). Таким образом, молекулярная масса со-димера составляла около 134,11 г/моль.

Кроме того, оценивали масс-спектр со-димера (134), как изображено на фиг. 7А. Структуру каждого из пропенил- и изопрпенилнорборнена подтверждали с помощью масс-спектра (как изображено на фиг. 7А). Как результат, каскад фрагментации каждого из пропенил- и изопрпенилнорборнена показан на фиг. 7В и 7С соответственно. Соответственно, частицы, имеющие молекулярную массу около 134,11 г/моль, подвергаются фрагментации до частиц, имеющих молекулярную массу около 119, 93, 91 и 66 г/моль.

Пример 10.

Таким же образом было установлено, что экзо-дициклопентадиен элюируется примерно через 6,49 мин (как изображено на фиг. 6). Таким образом, молекулярная масса экзо-дициклопентадиена составляла около 132,09 г/моль.

Кроме того, оценивали масс-спектр экзо-дициклопентадиена, как изображено на фиг. 8А. Структуру экзо-дициклопентадиена подтверждали с помощью масс-спектра (как изображено на фиг. 8А). Как результат, каскад фрагментации экзо-дициклопентадиена представлен на фиг. 8В. Соответственно, частицы, имеющие молекулярную массу около 132,09 г/моль, подвергаются фрагментации до частиц, имеющих молекулярную массу около 91 и 66 г/моль.

Пример 11.

Таким же образом, было установлено, что эндо-дициклопентадиен элюируется примерно через 6,68 мин (как изображено на фиг. 6). Таким образом, молекулярная масса эндо-дициклопентадиена составляла около 132,09 г/моль.

Кроме того, оценивали масс-спектр эндо-дициклопентадиена, как изображено на фиг. 9А. Структуру эндо-дициклопентадиена подтверждали с помощью масс-спектра (как изображено на фиг. 9А). Как результат, каскад фрагментации эндо-дициклопентадиена представлен на фиг. 9В. Соответственно, частицы, имеющие молекулярную массу около 132,09 г/моль, подвергаются фрагментации до частиц, имеющих молекулярную массу около 91 и 66 г/моль.

Пример 12.

Кроме того, было установлено, что метилбициклононадиен элюируется примерно через 6,89 мин (как изображено на фиг. 6). Таким образом, молекулярная масса метилбициклононадиена составляла около 134,11 г/моль.

Кроме того, оценивали масс-спектр метилбициклононадиена, как изображено на фиг. 10А. Структуру метилбициклононадиена подтверждали с помощью масс-спектра (как изображено на фиг. 10А). Как результат, каскад фрагментации метилбициклононадиена представлен на фиг. 10В. Соответственно, частицы, имеющие молекулярную массу около 134,11 г/моль, подвергаются фрагментации до частиц, имеющих молекулярную массу около 119, 91, 80 и 66 г/моль.

Пример 13.

Таким же образом было обнаружено, что метилдициклопентадиен, который содержит три различных изомера метилдициклопентадиена, элюируется при трех значениях времени элюирования, т.е. около

7,45, 7,55 и 7,67 мин соответственно (как изображено на фиг. 6). Таким образом, средняя молекулярная масса метилдициклопентадиена составляла около 146,11 г/моль.

Кроме того, оценивали масс-спектр метилдициклопентадиена, как изображено на фиг. 11А. Структуру метилдициклопентадиена подтверждали с помощью масс-спектра (как изображено на фиг. 11А). Как результат, каскад фрагментации метилдициклопентадиена представлен на фиг. 11В. Соответственно, частицы, имеющие молекулярную массу около 146,11 г/моль, подвергаются фрагментации до частиц, имеющих молекулярную массу около 131, 91, 80, 66 и 65 г/моль.

Пример 14.

Было обнаружено, что трициклопентадиен элюируется при трех значениях времени элюирования, т.е. около 13,62 мин (как изображено на фиг. 6). Таким образом, средняя молекулярная масса трициклопентадиена составляла около 198,14 г/моль.

Кроме того, оценивали масс-спектр трициклопентадиена, как изображено на фиг. 12А. Структуру трициклопентадиена подтверждали с помощью масс-спектра (как изображено на фиг. 12А). Как результат, каскад фрагментации трициклопентадиена представлен на фиг. 12В. Соответственно, частицы, имеющие молекулярную массу около 198,14 г/моль, подвергаются фрагментации до частиц, имеющих молекулярную массу около 132, 91 и 66 г/моль.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Динамический способ очистки дициклопентадиена из потока смешанных жидких углеводородов, включающий

удаление примесей из потока смешанных жидких углеводородов, причем поток смешанных жидких углеводородов содержит от 75 до 95% по массе дициклопентадиена;

подачу по меньшей мере части потока смешанных жидких углеводородов во впускное отверстие установки разделения/очистки, причем указанный поток смешанных жидких углеводородов содержит дициклопентадиен и один или более из C_5 парафина, C_5 олефина, со-димеров, циклопентадиена, бензола, винилнорборнена, бициклононадиена, пропенилнорборнена, изопренилнорборнена, метилбициклононадиена и метилдициклопентадиена;

разделение потока смешанных жидких углеводородов с получением множества потоков смешанных жидких углеводородов и пропускание указанного множества потоков смешанных жидких углеводородов через низкотемпературную зону установки разделения/очистки;

распределение при помощи перфорированной дискообразной септы жидкой углеводородной смеси в виде множества жидких углеводородных потоков на цилиндрическое сито для увеличения площади контакта;

непрерывное приведение в контакт указанного множества потоков смешанных жидких углеводородов с цилиндрическим ситом, прикрепленным к внутренней стенке установки разделения/очистки с получением неочищенной кристаллической суспензии, содержащей неочищенную кристаллическую фазу и избыточную жидкую фазу, причем в указанной неочищенной кристаллической фазе присутствуют кристаллы дициклопентадиена;

причем указанное цилиндрическое сито увеличивает площадь контакта между жидкой углеводородной смесью и установкой разделения/очистки для облегчения зарождения кристаллов дициклопентадиена, при этом избыточная жидкая фаза содержит неочищенную фракцию;

осаждение неочищенной кристаллической фазы на внутренней стенке установки разделения/очистки;

выпотевание неочищенной кристаллической фазы более чем один раз при температуре выпотевания по меньшей мере для частичного расплавления неочищенной кристаллической фазы с получением очищенной кристаллической фазы, содержащей кристаллы дициклопентадиена, и расплавленной фазы примеси, при этом температура выпотевания увеличивается для каждой операции выпотевания по сравнению с предыдущей температурой выпотевания, при этом при многократном выпотевании образуется расплавленный дициклопентадиен, имеющий более высокую чистоту по сравнению с аналогичным процессом, в котором неочищенная кристаллическая фаза выпотевает один раз;

выделение расплавленной фазы примесей из очищенной кристаллической фазы;

плавку кристаллов дициклопентадиена на внутренней стенке установки разделения/очистки с получением расплавленного дициклопентадиена и сбор расплавленного дициклопентадиена;

подачу расплавленного дициклопентадиена во вторую установку разделения/очистки, расположенную ниже по потоку от установки разделения/очистки, для получения расплавленного дициклопентадиена, имеющего чистоту по меньшей мере 90%;

перемешивание избыточной жидкой фазы и предотвращение кристаллизации избыточной жидкой фазы внутри резервуара, расположенного после установки разделения/очистки;

вытеснение фракции примесей из избыточной жидкой фазы до возврата в цикл с образованием вытесненной фракции примесей;

фракционная дистилляция вытесненной фракции примесей с помощью дистилляционной колонны

для извлечения остаточного дициклопентадиена;

объединение остаточного дициклопентадиена с расплавленным дициклопентадиеном с получением конечного выхода расплавленного дициклопентадиена, который выше, чем при использовании способа без объединения;

сбор избыточной жидкой фазы в резервуаре, расположенном ниже по потоку от установки разделения/очистки, и возврат по меньшей мере части избыточной жидкой фазы из резервуара во впускное отверстие установки разделения/очистки;

при этом цилиндрическое сито имеет ячейки внутри сита и содержит теплопроводящий металл, выбранный из группы, состоящей из нержавеющей стали, меди и медного сплава, причем цилиндрическое сито снижает тепловую задержку во время теплообмена в теплообменнике, окружающем трубу установки разделения/очистки;

при этом ячейки в цилиндрическом сите представляют собой квадраты размером по меньшей мере 1 мм^2 или являются многоугольными и/или шестиугольными не более 40 ячеек на 1 см^2 ;

при этом цилиндрическое сито полностью обернуто вокруг внутренней стенки удлиненной трубы установки разделения/очистки; и

при этом динамический способ выполняется в диапазоне температур от 0 до 40°C .

2. Каскадный способ очистки дициклопентадиена от потока смешанных жидких углеводородов, включающий

подачу по меньшей мере части потока смешанных жидких углеводородов во впускное отверстие первой установки разделения/очистки, причем указанный поток смешанных жидких углеводородов содержит дициклопентадиен и один или более из C_5 парафина, C_5 олефина, со-димеров, циклопентадиена, бензола, винилнорборнена, бициклононадиена, пропенилнорборнена, изопренилнорборнена, метилбициклононадиена и метилдициклопентадиена;

разделение потока смешанных жидких углеводородов с получением множества потоков смешанных жидких углеводородов и прокачку указанного множества потоков смешанных жидких углеводородов через низкотемпературную зону первой установки разделения/очистки;

непрерывное приведение в контакт указанного множества потоков смешанных жидких углеводородов с внутренней стенкой первой установки разделения/очистки с получением неочищенной кристаллической суспензии, содержащей неочищенную кристаллическую фазу и избыточную жидкую фазу, причем в указанной неочищенной кристаллической фазе присутствуют кристаллы дициклопентадиена;

распределение при помощи перфорированной дискообразной септы жидкой углеводородной смеси в виде множества жидких углеводородных потоков на цилиндрическое сито для увеличения площади контакта;

осаждение неочищенной кристаллической фазы на внутренней стенке первой установки разделения/очистки; причем внутренняя стенка имеет прикрепленное к ней цилиндрическое сито; при этом цилиндрическое сито выполнено с возможностью увеличения поверхности контакта между жидкой углеводородной смесью и установкой разделения/очистки для облегчения зарождения кристаллов дициклопентадиена;

возврат в цикл по меньшей мере части избыточной жидкой фазы во впускное отверстие первой установки разделения/очистки;

выплавление неочищенной кристаллической фазы по меньшей мере один раз до температуры начала плавления по меньшей мере для частичного расплавления неочищенной кристаллической фазы с получением очищенной кристаллической фазы, содержащей кристаллы дициклопентадиена, и расплавленной фазы примеси; и

выделение расплавленной фазы примеси из очищенной кристаллической фазы;

плавку кристаллов дициклопентадиена на внутренней стенке первой установки разделения/очистки с получением первого расплавленного дициклопентадиена;

подачу первого расплавленного дициклопентадиена во вторую установку разделения/очистки, расположенную после первой установки разделения/очистки, и повторение разделения, непрерывного приведения в контакт, осаждения, возврата в цикл, выпотевания и плавки во второй установке разделения/очистки с получением второго расплавленного дициклопентадиена, который имеет более высокую чистоту, чем первый расплавленный дициклопентадиен.

3. Применение устройства фракционной кристаллизации для осуществления способов по пп.1, 2, содержащего кристаллизатор, включающий

удлиненную трубу по меньшей мере с одним впускным отверстием, расположенным у первого конца удлиненной трубы, и по меньшей мере с одним выпускным отверстием, расположенным у второго конца удлиненной трубы;

теплообменник, окружающий указанную удлиненную трубу в виде рубашки;

септу, расположенную внутри удлиненной трубы и вблизи по меньшей мере одного впускного отверстия;

температурный датчик, расположенный внутри по меньшей мере одного выпускного отверстия;

резервуар, расположенный после кристаллизатора, и сообщающийся по текучей среде с удлиненной

трубой по меньшей мере через одно выпускное отверстие по выходящей линии, и по меньшей мере один клапан;

насос, сообщающийся по текучей среде с указанным резервуаром и по меньшей мере одним впускным отверстием по линии рецикла;

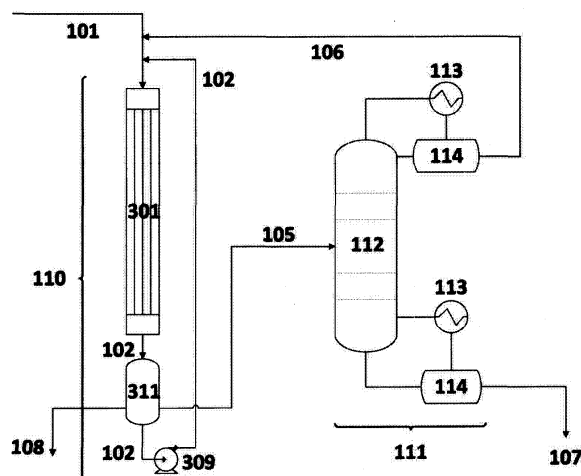
мешалку, расположенную в резервуаре, для предотвращения кристаллизации избыточной жидкой фазы;

теплообменник;

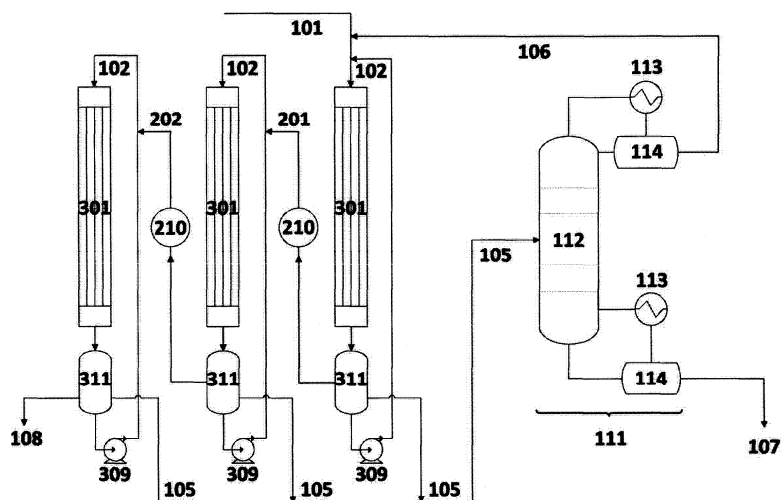
пластину с отверстиями, расположенную внутри удлиненной трубы и ниже по потоку по меньшей мере от одного впускного отверстия и выше по потоку от септы для регулирования скорости потока жидкой углеводородной смеси;

причем указанный кристаллизатор обеспечивает разделение жидкой углеводородной смеси с образованием дициклопентадиена и избыточной жидкой фазы, а указанная септа обеспечивает распределение жидкой углеводородной смеси, содержащей дициклопентадиен, на внутреннюю стенку указанной удлиненной трубы, и указанный резервуар обеспечивает сбор избыточной жидкой фазы, причем указанный насос обеспечивает возврат в цикл избыточной жидкой фазы из указанного резервуара во впускное отверстие кристаллизатора;

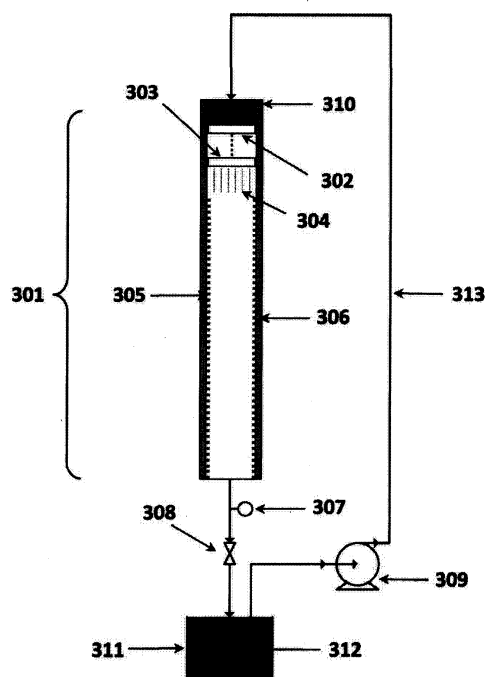
при этом цилиндрическое сито выполнено с возможностью увеличения поверхности контакта между жидкой углеводородной смесью и кристаллизатором для облегчения зарождения кристаллов дициклопентадиена.



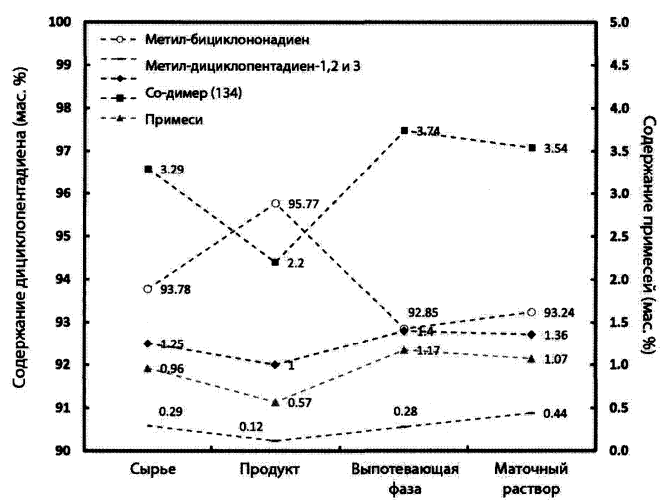
Фиг. 1



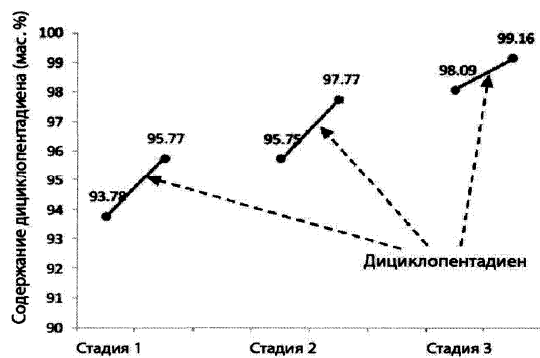
Фиг. 2



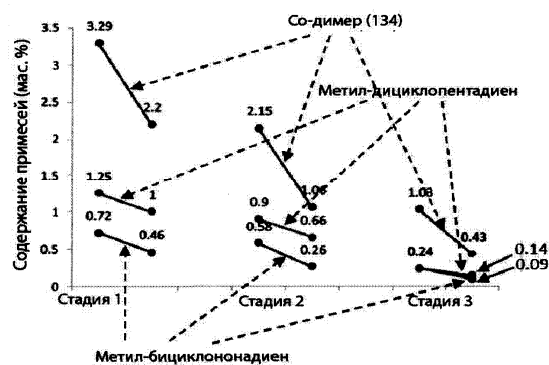
Фиг. 3



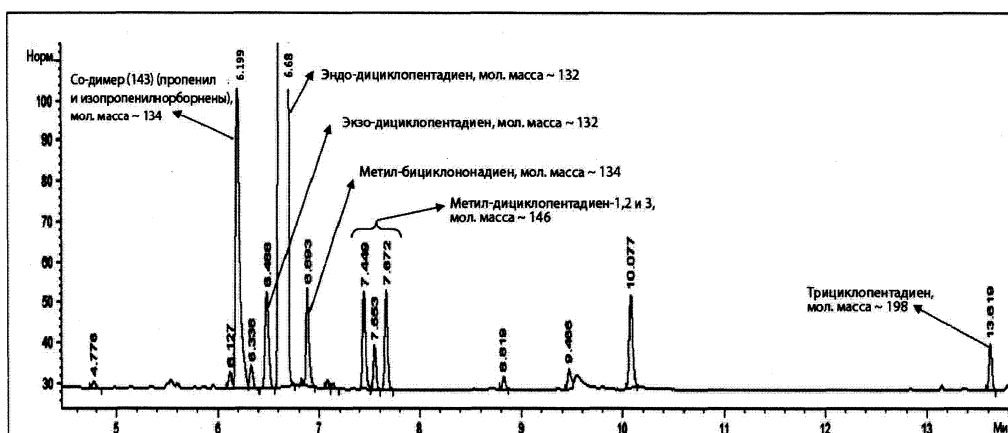
Фиг. 4



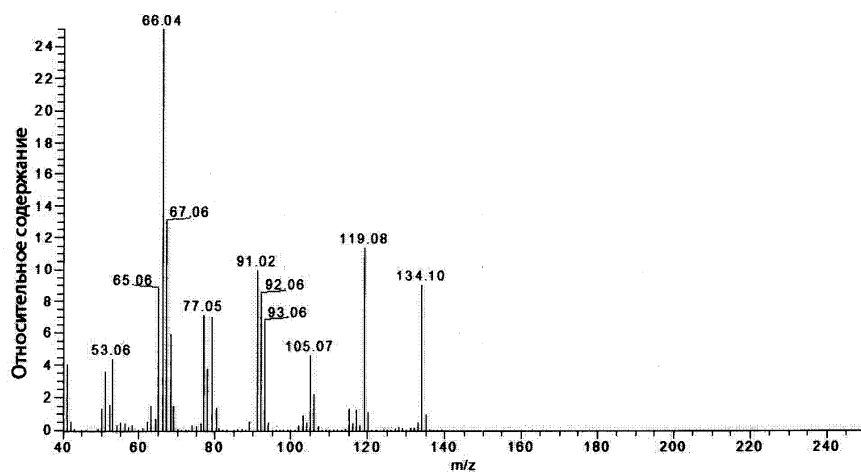
Фиг. 5А



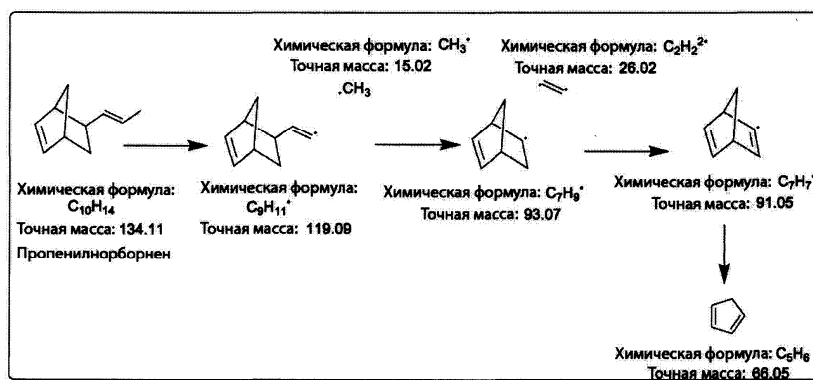
Фиг. 5В



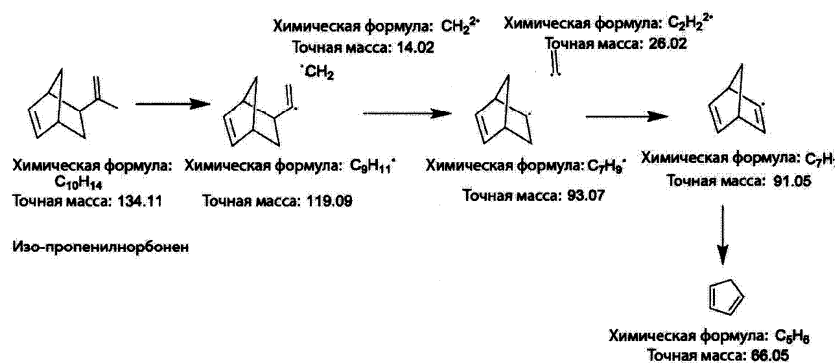
Фиг. 6



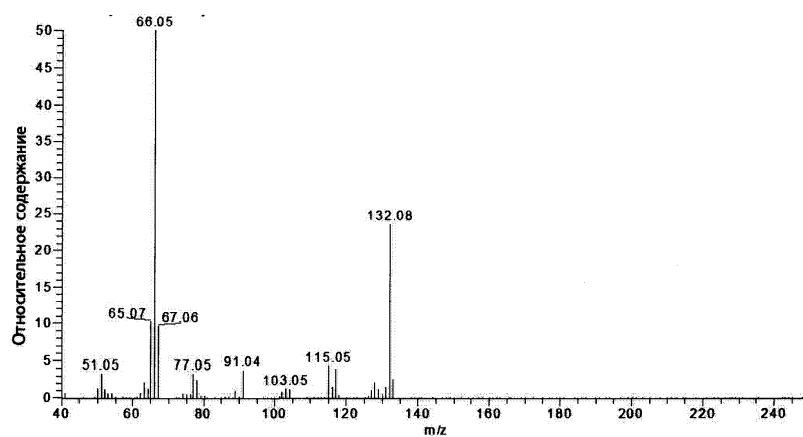
Фиг. 7А



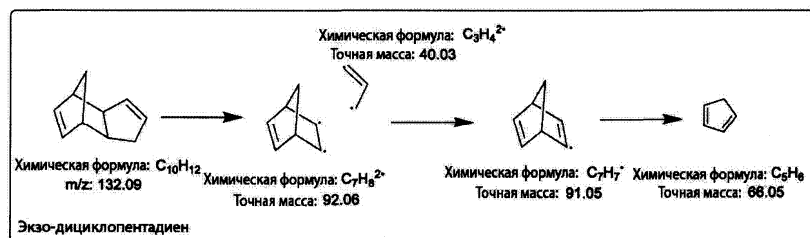
Фиг. 7В



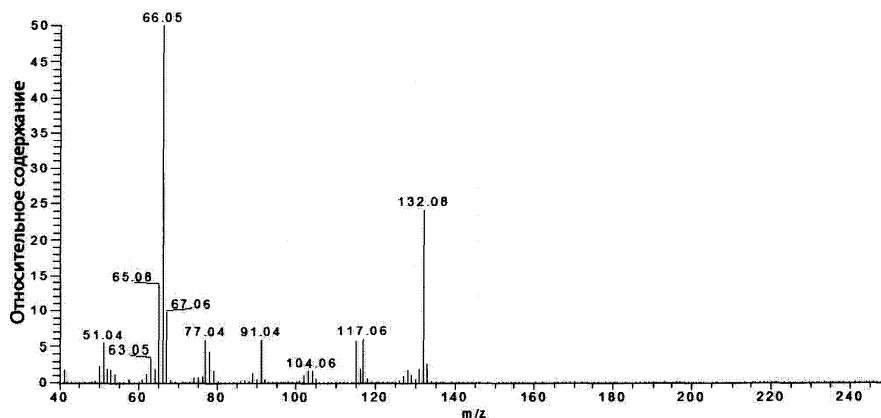
Фиг. 7С



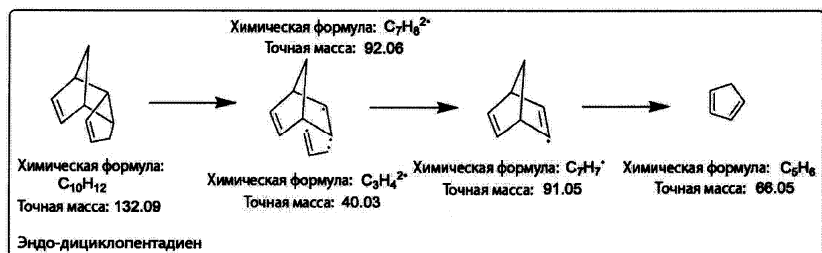
Фиг. 8А



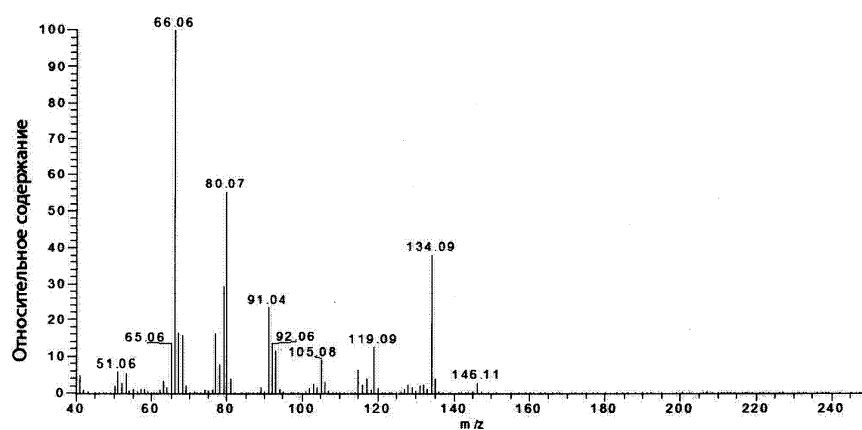
Фиг. 8В



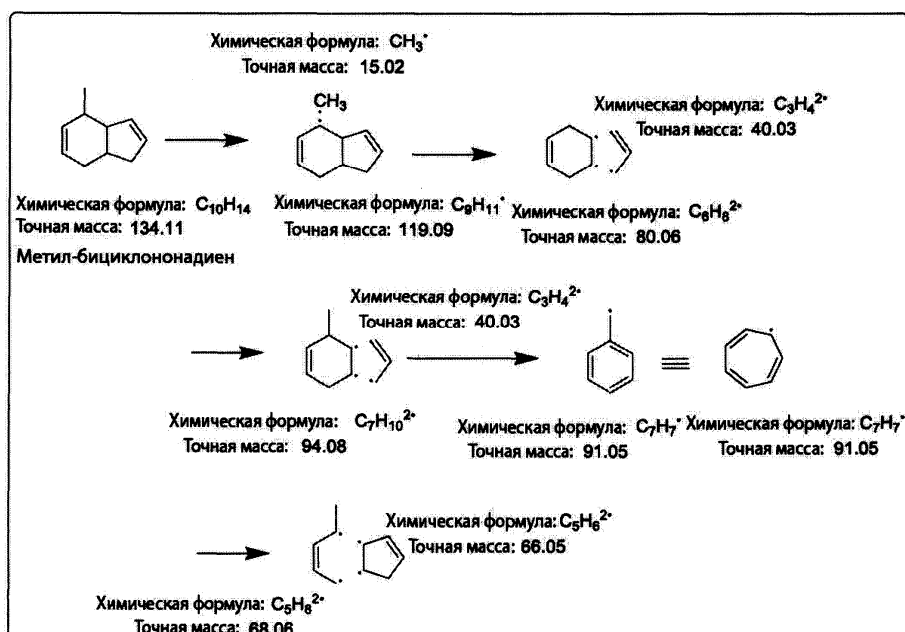
Фиг. 9А



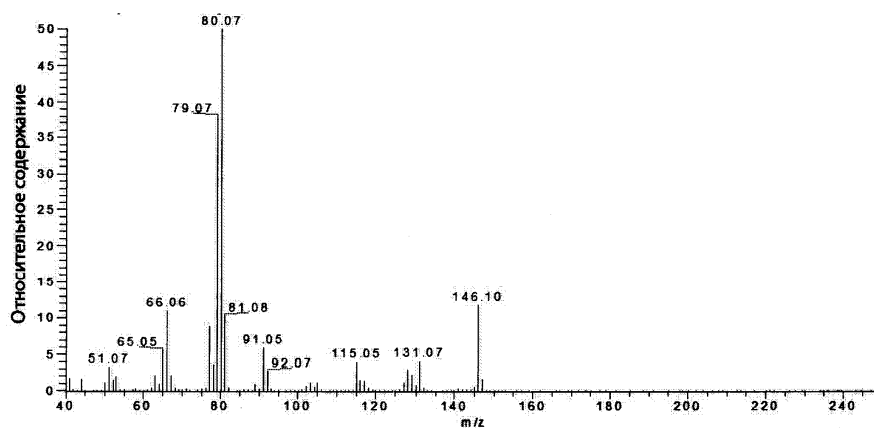
Фиг. 9В



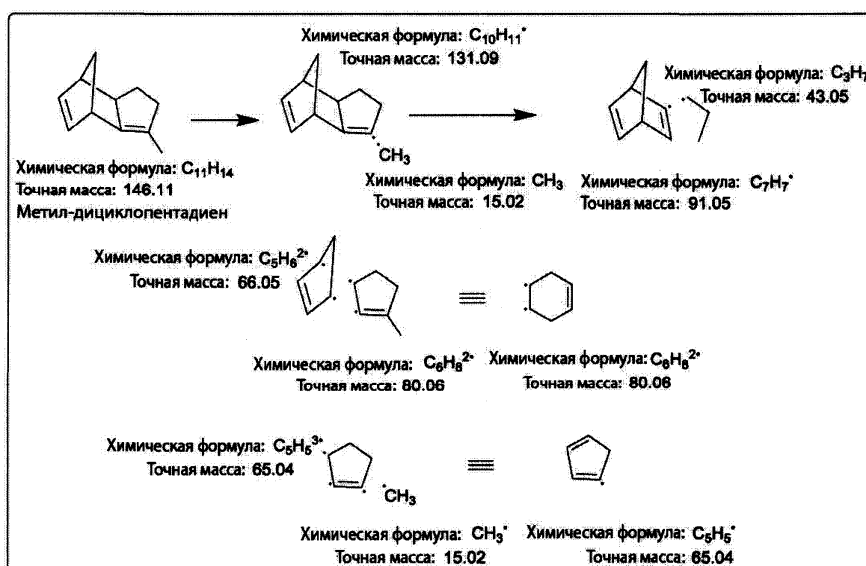
Фиг. 10А



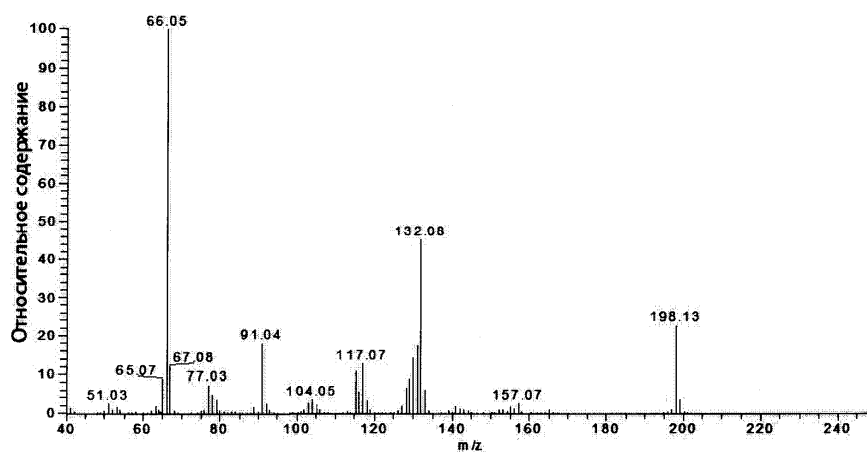
Фиг. 10В



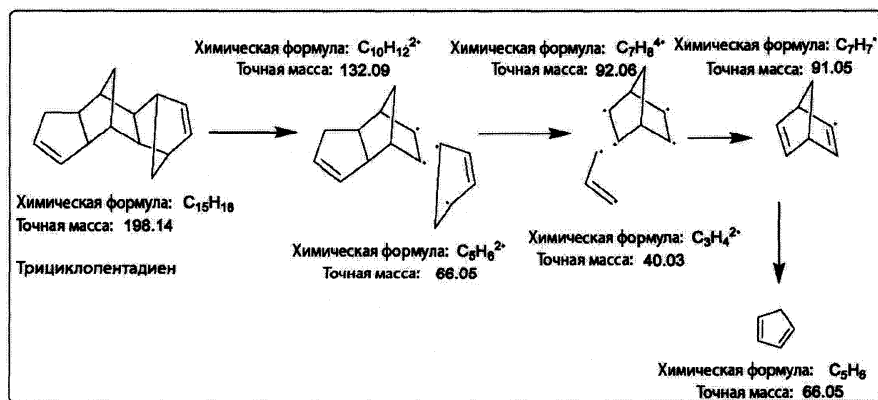
Фиг. 11А



Фиг. 11В



Фиг. 12А



Фиг. 12В

