Chemické Listy
Chemický průmysl
www.chemicke-listy.cz

HISTORIE VÝZKUMU, VÝVOJE A REALIZACE VÝROBY DICYKLOPENTADIENU V LITVÍNOVĚ

Tomáš Herink[a], Josef Pašek[b], Jiří Krupka[b], Petr Fulín[a] a Jaromír Lederer[c]

[a] ORLEN Unipetrol RPA, Záluží 1, 436 70 Litvinov-Záluží, [b] Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, [c] ORLEN UniCRE a.s., Záluží 1, 436 70 Litvinov-Záluží, Česká republika
Tomas.Herink@unipetrol.cz

Došlo 24.1.23, přijato 13.2.23.

Ethylenová jednotka v ORLEN Unipetrolu je kapacitně významným evropským producentem monomerů a vzhledem k unikátnosti jednotky ve skladbě surovin je vedle ethylenu, propylenu či benzenu také významným producentem cenného uhlovodíku dicyklopentadienu. Možností vyrábět dicyklopentadien se společnost ORLEN Unipetrol (dříve Chemopetrol) zabývala téměř 40 let. Výsledkem dlouholetého úsilí několika generací výzkumníků je realizovaná technologie výroby dicyklopentadienu různých kvalitativních tříd. Článek shrnuje historii výzkumu izolace dicyklopentadienu od výstavby ethylenové jednotky v Litvínově v roce 1980 až po uvedení jednotky pro výrobu dicyklopentadienu do provozu v roce 2022. Článek je především poděkováním všem pracovníkům, kteří se v průběhu let problematice výzkumu, vývoje a realizaci výroby tohoto produktu věnovali. Článek může být zároveň inspirací pro další rozvoj chemie C5.

Klíčová slova: dicyklopentadien, methyl-dicyklopentadien, poly-dicyklopentadien

Obsah

1. Úvod
2. Dicyklopentadien jako monomer
3. Použití dicyklopentadienu
4. Historie výzkumu a vývoje izolace dicyklopentadienu
   4.1. Výroba ultračistého dicyklopentadienu
   4.2. Komplexní zpracování vedlejších produktů pyrolýzy
   4.3. Izolace technického dicyklopentadienu rektifikací
5. Realizace výroby dicyklopentadienu
6. Závěr

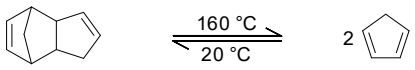
1. Úvod

Když profesor Landa objevil v roce 1933 v hodonínské ropě nový typ zajímavého uhlovodíku – adamantanu, jednalo se o důležitý objev, který pro českou chemii vyvolal trvalý zájem o příbuzné vícecyklické uhlovodíky, o jejich zdroje a aplikační možnosti. Nebylo tedy překvapující, že se o významný prekurzor adamantanových syntéz dicyklopentadien (DCPD) začali zajímat též litvínovští chemici po spuštění a provozní stabilizaci ethylenové jednotky po roce 1982. Strukturní typy nenasycených cyklických uhlovodíků totiž vznikají při vysokoteplotních přeměnách ropných frakcí na ethylen. Chemií DCPD se tak zabývala v minulém období řada pracovníků, přičemž zásadním úspěchem dnešní doby je dokončená výstavba výrobní jednotky DCPD s roční kapacitou až 26 kt/rok v areálu dnešního ORLEN Unipetrolu v Litvínově – Záluží. Tento článek je tak rekapitulací aktivit konkrétních lidí, kteří se separací a aplikacemi DCPD v minulé i současné době zabývali a příkladem tržních a manažerských situací, které mnohaletý výzkum a vývoj provázely. Je nutno zdůraznit, že výroba DCPD je příkladem ryze tuzemského výzkumu a technické práce, což v oblasti tzv. velkoobjemové chemie není u nás v České republice běžné.

2. Dicyklopentadien jako monomer

Procesem štěpení uhlovodíkových směsí vzniká vedle ethylenu, propylenu a benzenu celá řada významných uhlovodíků pro průmyslovou chemii, mezi které patří i uhlovodíky, jako je isopren, piperylen a cyklopentadien (CPD), resp. jeho dimer dicyklopentadien. Uvedená řada dienů je z hlediska dalšího chemického využití velmi atraktivní, neboť tyto dieny představují monomery pro řadu různých navazujících aplikací.

Dicyklopentadien vzniká velice snadno dimerací 1,3-cyklopentadienu Dielsovým-Alderovým mechanismem. Reakce je silně exotermní a probíhá spontánně již



DCPD
3a,4,7,7a-tetrahydro-1*H*-4,7-methanoinden

CPD
cyklopenta-1,3-dien

při teplotách okolo 20 °C. Při zvýšené teplotě lze převést dicyklopentadien zpět na monomer.

Obě sloučeniny tvoří vzájemně propojenou soustavu, kterou lze využít při řadě chemických reakcí a průmyslových technologií. Vzhledem k chemické reaktivitě systému DCPD/CPD se stal dicyklopentadien klíčovou výchozí surovinou pro ekonomicky významnou skupinu návazných monomerů, polymerů, pryskyřic a řadu specialit s vysokou přidanou hodnotou od organických chemikálií a lékových substancí až po parfumérské komponenty.

Dicyklopentadien se vyskytuje ve dvou stereoizomerních formách exo a endo. Produktem dimerace CPD při teplotách do přibližně 150 °C je téměř výhradně endo DCPD, kdežto exo izomer se tvoří až při vyšších teplotách. Komerční produkty DCPD obsahují převážně jen endo DCPD. Chemicky čistý DCPD je bezbarvá krystalická látka s bodem tání 34 °C a bodem varu 172 °C, avšak komerční produkty nižší čistoty jsou většinou kapalné. Hlavními nečistotami jsou zde různé kodimery isoprenu či piperylenu s CPD nebo izomery methyl-dicyklopentadienu.

Cyklopentadien je bezbarvá kapalina s bodem varu 41 °C. Lze jej prakticky uchovávat pouze v oblasti velmi nízkých teplot, kdy dimerace probíhá pomalu, a proto se tohoto způsobu nevyužívá a veškerý cyklopentadien se převádí na stabilnější dimer. V tomto stavu je skladován a přepravován. V chemických reakcích nebo technologiích pak vystupuje DCPD jako výchozí surovina. V některých případech je však reakční složkou monomerní cyklopentadien, příkladem může být výroba ethylidennorbornenu pro ethylen-propylen-dienové kaučuky (EPDM).

3. Použití dicyklopentadienu

Prakticky jediným významným průmyslovým zdrojem cyklopentadienu a dicyklopentadienu je v současnosti proces pyrolýzy uhlovodíkových směsí. Na trhu se DCPD objevuje ve čtyřech kvalitativních třídách, lišících se koncentrací:

- 65 až 80 hm.% (nízká čistota pro výrobu uhlovodíkových pryskyřic),
- 80 až 90 hm.% (střední čistota pro výrobu nenasycených polyesterových pryskyřic),
- 90 až 95 hm.% (vysoká čistota pro výrobu ethylen-propylen dienových pryskyřic, ethyliden norbornenu a kopolymerů s cykloolefiny),
- 98 až 99 hm.% (ultra čistota především pro výrobu polydicyklopentadienu).

Uhlovodíkové pryskyřice (HCR) vznikají oligomerací (termickou nebo katalytickou) dicyklopentadienu a dalších složek obsažených v surovině, např. kodimery CPD-isopren, CPD-piperylen či izomery methyl-dicyklopentadienu. Někdy se vzniklá pryskyřice hydrogenuje pro zlepšení barvy (bezbarvé pryskyřice) a termické stability. Nenasycené DCPD pryskyřice jsou používány pro nátěry a laky. Mohou reagovat s vybranými chemickými látkami jako např. maleinanhydrid ke zlepšení pojivových vlastností. Hydrogenované DCPD pryskyřice jsou používány jako tavná lepidla s termoplastickými kaučuky. Typickými aplikacemi jsou rovněž výroby adhesiv na pleny a hygienické potřeby. Tyto pryskyřice jsou také používány v bílých barvách pro značení silnic, kde je důležitá jejich světelná stabilita a chemická odolnost. Chemicky modifikované DCPD pryskyřice a DCPD-kopolymery jsou používány v tiskařských inkoustech, zvláště pro ofsetový tisk v průmyslu novin.

Nenasycené polyesterové pryskyřice (UPR) jsou vyráběny polykondenzací nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin s vícesytnými alkoholy, především glykoly. Protože se jedná o křehké materiály, jsou často kombinovány se skleněnými vlákny. Tyto materiály jsou pak používány v konstrukcích, např. v loďařském nebo automobilovém průmyslu. Nezpevňované slouží k přípravě laků, pojiv či umělých mramorů. DCPD byl původně zaváděn do produkce polyesterových pryskyřic jako levnější náhrada ftalanhydridu u nižších kvalit nenasycených polyesterových pryskyřic. Průkopníkem v USA byla na začátku 80. let společnost Owens-Corning, používající DCPD ve svých formulovaných směsích pro polyesterové pryskyřice. Tyto typy měly významnou výhodu nižších nákladů díky nižší spotřebě styrenu a náhradě ftalanhydridu a propylenglykolu právě DCPD a ethylenglykolem. Nenasycené polyesterové pryskyřice na bázi DCPD mají své výhody zejména v nižší viskozitě a lepší zpracovatelnosti, nižší smrštitelnosti a lepší odolnosti vůči povětrnostním vlivům a vodě.

Reakcí cyklopentadienu s olefiny a dieny vzniká řada norbornenů. CPD se vyvíjí *in situ* rozkladem DCPD. Nejběžnějším komerčně vyráběným je ethyliden norbornen, který se vyrábí reakcí CPD s 1,3-butadienem a je používán jako preferovaný monomer pro výrobu EPDM elastomeru (ethylen-propylen-dien monomer). S pokračujícím vývojem kopolymerů olefinů s cykloolefiny nacházejí norborneny významnější uplatnění při modifikování vlastností těchto nových a zajímavých polymerů.

Kopolymery s cykloolefiny (COC) jsou amorfní transparentní polymery podobné polykarbonátům a polymethylmethakrylátu. Jejich vlastnostmi jsou nízká hustota, vynikající průhlednost, nízká vzlínavost vody, chemická odolnost, izolační vlastnosti a dobrá zpracovatelnost. Hlavním cílovým trhem pro kopolymery s cykloolefiny je výroba transparentních materiálů, optiky či elektronických médií jako CD a CD ROM. Tyto materiály budou konkurenčními materiály polykarbonátům a pravděpodobně i polymethylmethakrylátu.

Ultra čistý DCPD v polymerní kvalitě nebo ve velmi vysoké čistotě se většinou získává monomerací DCPD nižší čistoty a následnou dimerací vzniklého cyklopentadienu. DCPD velmi vysoké čistoty (poly-DCPD) slouží především k přípravě tzv. formulovaných směsí, které se používají při reaktivním vstřikování (reaction injection molding – RIM). Vzniklé tuhé výrobky mají dobrou odolnost proti nárazu, a to v širokém spektru teplot. Jsou z nich vyráběny komplikovaně tvářené součástky, např. pro vozidla, stavební stroje, traktory apod.

4. Historie výzkumu a vývoje izolace dicyklopentadienu

Historii výzkumu syntézy DCPD různé čistoty a jeho aplikací v Litvínově je možno rozdělit do čtyř etap. První, kdo si při počátečních rozborech pyrolýzního benzinu z nově dobudované ethylenové jednotky povšimli této zajímavé složky, byli technologové záhy po roce 1984 (Petr Rybár, Miloslav Soldát), kteří se svými tehdejšími kolegy z podnikového výzkumu (Jiří Schöngut, Jaromír Lederer) připravili první laboratorní koncentráty dicyklopentadienu. Lze připomenout, že hlavním zájmem bylo tehdy využití tohoto uhlovodíku jako zdroje vysokoenergetické složky tryskových, resp. raketových paliv. Mladý tým už tehdy s nadšením tušil zajímavou budoucnost této petrochemické suroviny. Jak bylo tehdy módou, ba dokonce povinností inovátorů, byly nově získané poznatky patentovány[1]. Téma DCPD a jeho aplikační možnosti se tak postupně dostalo do plánů výzkumu a bylo předmětem i spolupráce s vysokoškolskými institucemi. Tehdejšímu pracovníkovi ethylenové jednotky, J. Salákovi, byla zadána diplomová práce s cílem literárně popsat aplikační možnosti DCPD a ve spolupráci s provozem a výzkumnými laboratořemi prověřit vybrané postupy[2]. Pod vedením kolegů z litvínovského závodu zde byly již provedeny první pokusy s monomeračním postupem, kdy se surový DCPD termicky převádí na cyklopentadien, který se snadno čistí a zpětnou dimerací převádí zpět na vysoce čistý DCPD v endo formě. Tato látka pak v popisované době představovala vysoce atraktivní monomer pro nový typ konstrukčního plastu, poly-DCPD, který ve světě rozvíjela americká firma BF Goodrich spolu se svou francouzskou pobočkou Telenor. Ve spolupráci s těmito firmami se připravovala v Litvínově výroba DCPD jako dodavatelského zdroje pro evropskou výrobu poly-DCPD (obchodní registrovaná značka Telene). Do investičních plánů podniku ovšem významně zasáhla tehdy aktuální prioritní nutnost výstavby nové hydrokrakovací jednotky zabezpečující pro Českou republiku výrobu dostatku kvalitních motorových paliv. V devadesátých letech minulého století šlo o zdaleka nejnáročnější a nejnákladnější investici v chemickém průmyslu. Politické a personální změny v tehdejších chemických závodech v Litvínově počátkem 90. let a příprava a následující průběh privatizace tuto první etapu dicyklopentadienové chemie na čas uzavřely.

4.1. Výroba ultračistého dicyklopentadienu

Výroba ultračistého dicyklopentadienu představuje druhou etapu vývoje realizace výroby DCPD. Této etapě předcházelo přijaté rozhodnutí zabývat se dicykopentadienem i poly-DCPD. Toto období lze jednoznačně spojit se jménem Gerharda Hellera, který se stal ředitelem výzkumu a klíčovou osobou pro řízení výstavby čtvrtprovozního a posléze i výrobního poloprovozu DCPD polymerační čistoty a také hlavním vyjednavačem s firmou Telenor/BF Goodrich. Realizační tým pro výstavbu výrobního poloprovozu ze strany ethylenové jednotky řídil Pavel Šáda. Účelem realizace výzkumného poloprovozu bylo především ověřit klíčové uzly případné výrobní technologie, zejména separace koncentrátu DCPD, jeho monomerace za bodu varu, rektifikační čištění vzniklého cyklopentadienu, následná selektivní dimerace CPD na DCPD a navazující aditivace produktu a jeho ochrana před snadnou oxidací na stopově tvořené peroxidy, které kromě nepolymerujících nečistot představovaly hlavní katalytický jed pro organokovové polymerační katalyzátory při syntéze poly-DCPD. Tyto aktivity byly předmětem řady výzkumných zpráv, které bylo možné shrnout do patentové přihlášky „Způsob výroby cyklopentadienu nebo/a dicyklopentadienu vysoké čistoty“ autorů Lederera, Hellera, Soldáta, Rybára, Krupičky, Fulína a Štěpánka[3]. Následující dvě léta pak byla vyplněna technickou a inženýrskou prací zaměřenou na realizaci výrobního poloprovozu s kapacitou 2000 tun/rok dicyklopentadienu s čistotou nad 99 %. Jednotka vybudovaná v areálu ethylenové jednotky byla dokončena v roce 1994, první produkce DCPD byla realizována v roce 1995.

Poloprovozní výroba byla založena na depolymeraci technického DCPD, čištění monomerního CPD a následné polymeraci čistého CPD a jeho dočištění perkolací. Princip čištění DCPD od kodimerů CPD s jinými C5 uhlovodíky byl založen na faktu, že na rozdíl od DCPD tyto kodimery monomerují mnohem pomaleji a koncentrace isoprenu a 1,3-pentadienu v získaném CPD je řádově nižší než původní. Kodimer CPD s methyl-cyklopentadienem se však rozkládá stejnou rychlostí, a tak se získaný CPD musel zbavit methyl-cyklopentadienu rektifikací.

Náběh poloprovozu nebyl hladký, projevily se problémy na monomerační koloně. V monomeračním reaktoru vznikaly tuhé produkty, které pracovníci slengově nazývali „sádlo“. Jednalo se zřejmě o oligomery DCPD, které vznikaly v reakční směsi obsahující jak DCPD, tak CPD. K řešení této problematiky byl v roce 1996 přizván prof. Josef Pašek z Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Jeho doplňující výzkum a různé varianty depolymerizace DCPD, které měly za cíl snížit obsah CPD v reakční směsi[4], vedly v průběhu roku 1997 ke stabilizaci provozu a k periodickému najíždění jednotky[5].

4.2. Komplexní zpracování vedlejších produktů pyrolýzy

Za třetí etapu vývoje a realizace výroby DCPD lze označit aktivity v letech 1998 až 2008, které lze charakterizovat provedením ekonomického benchmarkingu ethylenové jednotky a rozpoznanou nutností zpracovat komplexně vedlejší produkty pyrolýzy. V té době se již pro polymerační účely postupně zaváděly k nečistotám tolerantní katalyzátory, které umožnily vyrábět poly-DCPD již z méně než 99 % čistého monomeru. K realizaci výroby vedlejších ale ekonomicky atraktivních produktů pyrolýzy byl zahájen ambiciózní projekt $C5^+$ neboli komplexní využití vedlejších produktů ethylenové jednotky. Cílem projektu bylo nalézt způsob izolace uhlovodíků, které jsou

produkovány jako vedlejší produkty ve výrobních jednotkách petrochemie, mají vyšší přidanou hodnotu a jsou zároveň dobře uplatnitelné na trhu. Výzkum byl zaměřený mimo jiné na velkokapacitní výrobu DCPD různých kvalit a dále na izolaci naftalenu, bifenylu a pentanových nadouvadel. V rámci projektu byl proveden celosvětový marketing, realizována čtvrtprovozní výroba komerčních vzorků DCPD technické kvality a vedeno intenzivní jednání s potenciálními významnými odběrateli, jako např. Mitsui, Reichhold, Ineos, Neville, Hexion či Dow Chemicals. Na řízení a realizaci tohoto projektu se z pozice úseku technického rozvoje mimo jiných podíleli zejména Stanislav Bruna, Tomáš Herink, Karel Svoboda a Milan Nečas a za výzkum pak byli zodpovědni Petr Fulín, Tomáš Herink, Jiří Schöngut a Jaromír Lederer. Vše samozřejmě s podporou pracovníků ethylenové jednotky a pracovníků úseku analytické kontroly.

Významným předělem ve výzkumu pyrolýzy a jejích vedlejších produktů bylo rozdělení litvínovského výzkumu v roce 2001. Tehdejší divize Výzkumné a vývojové centrum byla rozdělena na část technologického výzkumu Chemopetrolu a část, která přešla jako úsek rafinérského a petrochemického výzkumu do Výzkumného ústavu anorganické chemie se sídlem v Ústí nad Labem (VÚAnCh). V důsledku tohoto rozdělení se rozdělily i výzkumné a vývojové úkoly. Vývoj technologie DCPD destilačním způsobem řídili nadále Tomáš Herink a Petr Fulín, zatímco ostatní rozvojové aktivity DCPD (tedy DCPD 99^{+}, ethyliden norbornen, adamantan, RIM-polydicyklopentadien apod.) byly řešeny v tehdejším VÚAnCh (dnešní ORLEN UniCRE). Výzkumem ve VÚAnCh se zabývali Jaromír Lederer, Kamil Štěpánek, Jiří Kolena a jejich týmy. Spolupracovalo se mimochodem intenzivně i se společností RIM Tech Zlín na vývoji formulovaných směsí, tedy nejen polymerace DCPD (s potřebnou čistotou DCPD nad 99 hm.%), ale i na vývoji katalytických systémů.

4.3. Izolace technického dicyklopentadienu rektifikací

Za čtvrtou a poslední etapu vývoje a realizace výroby DCPD lze označit aktivity směřující k vývoji technologie izolace DCPD rektifikací. Vzhledem k tomu, že v plastikářském průmyslu daleko převyšovalo využití technického DCPD nad aplikací ultračistého DCPD, bylo v Unipetrolu rozhodnuto již v roce 2000 o vybudování jednotky na výrobu technického DCPD právě zmíněnou rektifikací. Úkolem byl pověřen Petr Fulín a Tomáš Herink, kteří po rozdělení divize Výzkumné a vývojové centrum zůstali součástí technologického výzkumu tehdejšího Chemopetrolu. Proces izolace DCPD z lehkého pyrolýzního benzinu (LPB) rektifikací v širokém rozmezí komerčních kvalit byl vyvíjen společně s týmem z Vysoké školy chemicko-technologické v Praze okolo prof. Josefa Paška, Jiřího Krupky a Vlastimila Fíly. Vlastní izolace technického DCPD pozůstává ze třech stupňů:

– dimerace volného CPD obsaženého v LPB,
– rektifikační separace ostatních uhlovodíků,
– snížení žlutosti technického DCPD.

Dimerace volného CPD

Lehký pyrolýzní benzin (LPB) obsahuje asi 6 až 7 % CPD a stejné množství DCPD. Před izolací technického DCPD o koncentraci až 95 % je účelné volný CPD alespoň z části dimerovat. S rostoucí konverzí CPD se zhoršuje čistota DCPD, protože narůstá relativní podíl cizích kopolymerů. To je dáno tím, že při pomalé tvorbě kodimerů CPD s cizími dieny se prakticky nemění koncentrace těchto dienů a rychlost vzniku kodimerů je přímo úměrná koncentraci CPD. Dimerace CPD na DCPD je však druhého řádu vůči CPD. Rozdíl v selektivitě mezi konverzemi CPD 60 a 80 % není pro výrobu technického DCPD příliš významný, při výrobě ultračistého DCPD má však vliv.

Dimerace volného CPD v LPB se vede při teplotě 115 až 120 °C, což je právě teplota paty tzv. debutanizéru, odkud je LPB odtahován k dalšímu zpracování. Při simulaci vlivu konverze CPD na selektivitu byly sledovány tři varianty:

– ideálně promíchávaný průtočný reaktor,
– reaktor s pístovým tokem,
– kaskáda 4 promíchávaných reaktorů.

Při simulacích byl uvažován průběh 16 reakcí, kinetika reakcí byla proměřena v laboratoři. Při konverzi CPD 80 % je nutný objem 4členné kaskády téměř o 50 % vyšší než pro pístový tok. Výsledky simulace byly porovnány s výsledky čtvrtprovozních pokusů v Unipetrolu. Původně byly navrženy tři ležaté reaktory za sebou, které reprezentovaly minimálně 5člennou kaskádu promíchávaných reaktorů. Výstavba jednotky DCPD byla v roce 2009 odložena z důvodu nastupující hospodářské recese. V mezičase, vzhledem k nastolenému trendu maximálního využití synergií mezi rafinérií a petrochemií, byl v roce 2016 vybudován reaktorový uzel dimerace CPD s cílem zvýšit podíl motorové nafty vyráběné z hydrogenátu LPB, který zahrnoval 4 ležaté reaktory. Tento reaktorový uzel byl pak využit při výstavbě jednotky technického DCPD spuštěné v roce 2022.

Rektifikace a odžlucení technického DCPD

V letech 2001–2004 byly na pilotní jednotce v tehdejším Chemopetrolu (dnes ORLEN Unipetrolu) testovány různé varianty rektifikace. Hledaly se optimální varianty uspořádání destilace s ohledem na požadovanou kvalitu výrobku. Zároveň byly technické a výzkumné práce orientovány na řešení problémů spojených s napojením technologie na ethylenovou jednotku, tedy zejména reálnou bilanci LPB, vlivem skladby pyrolyzovaných surovin na kvalitu LPB a výtěžky CPD/DCPD, stanovení nečistot v LPB a definování nežádoucích žlutých látek v LPB včetně jejich novotvorby v procesu dimerace cyklopentadienu[6].

Od roku 2000 byl postupně vytvářen model pro simulaci rektifikačního dělení LPB. Kodimery CPD s isoprenem mají velmi blízký bod varu jako endo DCPD a podobně se chovají i jiné kodimery CPD. Relativní těkavost

jednotlivých nečistot byla stanovena dvěma postupy[7,8]:
- diferenciální destilací, přičemž neznámé kodimery byly označeny A, B, C.
- opakovanou účinnou rektifikací byla získána frakce s relativně vysokým podílem jednotlivých kodimerů, a tím byl zároveň odhadnut jejich bod varu, ovšem za sníženého tlaku.

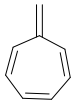
Při simulaci kolon bylo předpokládáno ideální chování látek, což s ohledem na nevelký rozdíl teplot a nízkou polaritu látek nebylo daleko od skutečnosti. Na základě těchto měření byl sestaven model rektifikace DCPD. Složení látek v modelu je ilustrováno v tabulce I.

LPB obsahuje minimálně 150 uhlovodíků, nicméně model zahrnující pouze 24 sloučenin byl považován za postačující. Většina uhlovodíků se separuje rektifikací celkem snadno, a proto byla pozornost věnována pouze těžko separovatelným kodimerům označeným v chromatografech písmeny A, B, C, X1 a X2. Pík B obsahuje především níževroucí kodimer CPD-MCPD a jen méně kodimeru CPD s isoprenem.

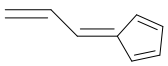
Původně byly na izolaci technického DCPD z dimeračního koncentrátu navrženy tři kolony. Avšak již na počátku vývojových prací bylo zjištěno, že destilát třetí kolony byl žlutý a nesplňoval požadavek na maximální barevnost 100 APHA (barevný standard od 0 do 500 definovaný normou ASTM D1209). Bez vyřešení problému barevnosti technického DCPD nebylo možné definitivní proces navrhnout. V rámci vývoje bylo zjištěno, že žluté látky mají vesměs nižší bod varu než DCPD a jestliže se rektifikací separuje alespoň 60 % kodimeru A do přední frakce, pak další destilát má již barevnost 30 až 70 standardu APHA. Pečlivou opakovanou laboratorní destilací bylo zjištěno, že barevnost způsobují nejméně 3 látky, které byly pracovně nazvány „žlutény“.

Již v roce 2001 bylo pozorováno, že žlutost produktu souvisí s teplotou rektifikace a že část žlutých látek pravděpodobně vzniká až při rektifikaci rozkladem výševroucích struktur, což se v dalším výzkumu potvrdilo. S ohledem na vznik sekundárních žlutých látek ve třetí koloně byla na odstranění „žluténů“ zařazena kolona čtvrtá, na které hlavou destilují žluté látky, produkovaný DCPD je pak patovým produktem této kolony nebo se jímá jako boční destilát. Tento způsob rektifikace lehkého pyrolýzního benzinu na technický DCPD je předmětem společného patentu autorů P. Fulína, T. Herinka, J. Krupky a J. Paška[9].

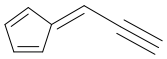
O částečné objasnění struktury žlutých látek se pokusil Jiří Krupka. Barevnost látky předpokládá absorpci části viditelného spektra. Primární žluté látky podle svého bodu varu jsou uhlovodíky C8 a C9 a není snadné si představit takovou konjugaci dvojných vazeb, aby tyto uhlovodíky byly zbarvené. Jako možné primární „žlutény“ bylo označeno několik struktur C8 uhlovodíků[10]. Přitom byly použity různé techniky včetně účinné rektifikace a molekulárního modelování potenciálních struktur v prostředí software HyperChem® a byly vytipovány následující struktury:



heptafulven
7-methylidencyklohepta-1,3,5-trien



vinylfulven
5-(prop-2-en-1-yliden)cyklopenta-1,3-dien



5-prop-2-ynyliden-CPD
5-(prop-2-yn-1-yliden)cyklopenta-1,3-dien

Tabulka I
Složení látek v modelu rektifikační izolace DCPD

2-Buten	Cyklopenten	endo DCPD
Isopenten	Cyklopentan	Kodimer C
1-Penten	Benzen	Kodimer B
Pentan	Toluen	Methyl-DCPD 1
Isopren	Styren	Methyl-DCPD 2
2-Penten	X1	Dimethyl-DCPD
1,3-Pentadien	Kodimer A	Trimer
Cyklopentadien	X2	Dusík

Bohužel tyto látky jsou velmi reaktivní, snadno se oxidují nebo dimerují na barevné produkty, a tak informace z literatury o barevnosti těchto uhlovodíků nejsou spolehlivé. Jen u heptafulvenu byl v literatuře nalezen důkaz barevnosti. Ze studia žlutých frakcí však vyplývá, že i v intenzivně žlutých směsích je koncentrace vlastních „žluténů“ velmi nízká, a proto nebyly do modelu rektifikace zahrnuty.

Velmi intenzivní výzkum byl věnován rovněž strukturám kodimerů CPD s dalšími dieny pod vedením Jiřího Krupky. Experimentálně byla proměřena kinetika dimerace CPD a *trans*-1,3-pentadienu, kodimerace CPD s *trans*-1,3,-pentadienem, dimerace *cis*-1,3-pentadienu a jeho kodimerace s CPD a dimerace isoprenu[11] a v neposlední řadě adice isoprenu na CPD, kde bylo vyspecifikováno celkem šest vznikajících struktur, z nichž kodimer č. 3 dále podléhá Copeově přesmyku[12]. Dále byla proměřena kinetika dimerací a kodimerací v systému CPD – 1-methyl-1,3-cyklopentadien a CPD – 2-methyl-1,3-cyklopentadien (cit.[13]).

Izolace ultračistého DCPD účinnou rektifikací

V souvislosti s přípravou technologie výroby technického DCPD byl učiněn pokus připravit ultračistý DCPD účinnou rektifikací. Pojem „ultračistý“ se používá pro DCPD o koncentraci nad 98,5 %, i když jiné chemikálie běžné technické kvality mají koncentraci nad 99,9 %. Na trhu se obchoduje s již formulovanými směsmi, které obsahují potřebné katalyzátory pro aplikaci vstřikovací technologie RIM.

Izolace ultračistého DCPD byla řešena jednak simulací, jednak byl produkt připraven rektifikací na laboratorní koloně o 60 teoretických patrech. Získaný produkt byl testován na vstřikovací technologii RIM ve VÚANCH a jeho čistota plně odpovídala požadavkům[14].

5. Realizace výroby dicyklopentadienu

V průběhu let 2004–2007 byla navázána spolupráce se zahraničními firmami, především výrobci produktů z technického dicyklopentadienu o čistotách 85–94 % jako jsou např. kopolymery s cykloolefiny, norbornen či nenasycené polyesterové pryskyřice (UPR). S jednotlivými potenciálními zákazníky byly testovány čtvrtprovozně připravené vzorky dicyklopentadienu různé kvality odpovídající podmínkám jejich výroby. Po získání poznatků byla technologie doladěna právě na podmínky a požadavky těchto zpracovatelů[15,16]. V roce 2007 byla představena dokončená technologie a investiční projekt novým majitelům Unipetrolu, skupině ORLEN Group, která schválila počátkem ledna 2008 technologii s kapacitou 26 kt dicyklopentadienu za rok k realizaci.

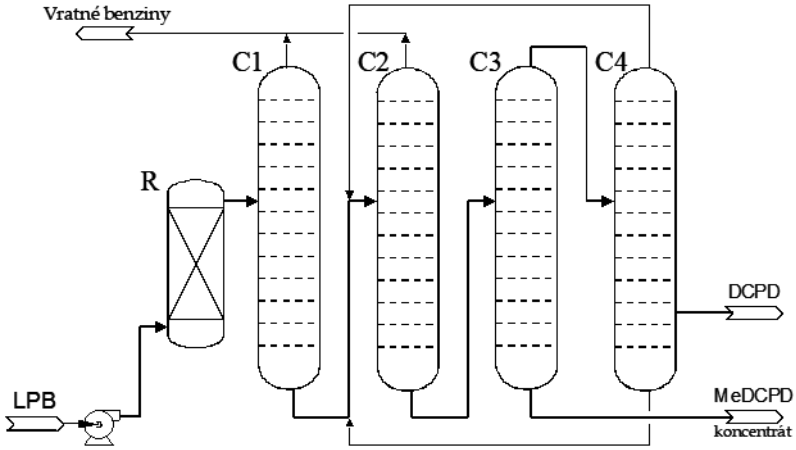
Realizaci projektu bohužel pozastavila hospodářská recese a celosvětová ekonomická krize v roce 2008. Projekt byl na delší dobu mimo strategické plány společnosti a jeho další vývoj byl podmíněn rozvojem litvínovské petrochemie, především výstavbou nové jednotky na výrobu vysokohustotního polyethylenu. Vzhledem k tomu, že společnost Unipetrol schválila do realizace výstavbu jednotky Polyethylen III (dokončena v roce 2020), čímž se zajistilo i dostatečné vytížení kapacit ethylenové jednotky, byl projekt DCPD opět zařazen do rozvojových plánů společnosti. Od roku 2017 bylo úspěšně obnoveno jednání s potenciálními zákazníky a po předložení technicko-ekonomické studie proveditelnosti vedení společnosti PKN ORLEN schválilo investici v květnu roku 2020 znovu do realizace.

Jako generální dodavatel stavby byla vybrána společnost INTECHA. Jednotka byla během 24 měsíců od podepsání smlouvy vybudována na místě bývalé výrobny syntetického lihu v tzv. „starém závodě“ Chemparku Litvínov na ploše přibližně 7000 m^2. Pro provoz technologie výroby dicyklopentadienu bylo nutné připravit 20 operátorů, a proto byl v tréninkovém centru ORLEN Unipetrolu[17] instalován operátorský tréninkový simulátor, který umožňoval obsluze zařízení získávat zkušenosti v off-line prostředí, bez jakéhokoli poškození skutečného zařízení či ztrát na výrobě. Operátorský tréninkový simulátor je vlastními silami vyvinutý a naprogramovaný dynamický model čtyřstupňové destilace procesu výroby dicyklopentadienu v programu Aspen HYSYS. Model simuluje proces a generuje data pro emulaci řídicího systému zařízení, kterým je Emerson Delta V. Tréninkový simulátor je koncipován tak, aby umožňoval plnohodnotně simulovat postupy při uvádění jednotky do provozu a mimo provoz, změny kvality výrobku, nastavení procesních tras a v neposlední řadě různé havarijní situace. Simulátor je věrnou kopií řídicího systému nové výrobny, slouží proto také pro testování a analyzování situací „co když“ a zároveň testování navrženého systému řízení a regulace jednotky.

Výrobna DCPD je členěna celkem do 7 základních provozních souborů: reaktorový uzel, destilační řada, skladové hospodářství, expedice, elektrorozvodna, likvidace odplynů a velín. Zjednodušené technologické schéma linky na výrobu DCPD je patrné na obr. 1.

Lehký pyrolýzní benzin je veden z paty debutanizéru do série dimeračních reaktorů (R), kde probíhá dimerační reakce cyklopentadienu. Pyrolýzní benzin z reaktorů vstupuje do rektifikační řady. V koloně C1 a C2 se postupně destiluje hlavní podíl těkavých uhlovodíků, které jsou vraceny do ethylenové jednotky jako tzv. vratný benzin. V koloně C3 se separuje DCPD od výševroucích látek, destilační zbytek (methyl-dicyklopentadienový koncentrát) je buď vracen do ethylenové jednotky jako vratný benzin nebo může být využit jako surovina pro izolaci koncentrátu methyl-dicyklopentadienu (methyl-DCPD). Hlavový produkt kolony C3 je veden jako nástřik do kolony C4. V koloně C4 se od produktu oddělují níževroucí žluté látky vytvořené rozkladem výševroucích látek v průběhu rektifikace.

Produkty z výrobny DCPD jsou expedovány v autocisternách nebo kontejnerech na mobilních podvozcích pro silniční přepravu. Expedice je vybavena dvěma plnicími místy a umožňuje využití obou plnicích míst současně. V průběhu skladování a expedice vznikají od-



Obr. 1. **Zjednodušené schéma výroby DCPD**

plyny, které jsou spolu s odplyny z vakuového systému likvidovány procesem termické oxidace v separátní balené jednotce, kde při teplotě spalování 850 až 900 °C dochází k rozkladu uhlovodíků na CO_2 a H_2O.

Technický dicyklopentadien je možné v navržené technologii vyrábět v kampaních, a to v kvalitách od 80 do 95 % DCPD. V případě izolace 80 až 85% DCPD jsou hlavní příměsi izomery methyl-dicyklopentadienu. Výsledné produkty DCPD určené pro cílové specifické aplikace dosahují kvality uvedené v tabulce II.

Reálně je možné produkovat ročně až 26 kt DCPD s koncentrací 80 % a přibližně 20 kt DCPD s koncentrací 94 %. Proces je flexibilně koncipován tak, aby mohl vyrábět v kampaních buď 80% nebo 93–95% DCPD. Na zrealizovanou technologii izolace DCPD lze výhodně navázat a izolovat hodnotný koncentrát izomerů methyl-dicyklopentadienu jakožto vedlejšího produktu výroby DCPD. Potenciálně je možné izolovat až 4 kt methyl-DCPD za rok. Vyrobený methyl-DCPD na nově instalované jednotce DCPD byl již úspěšně testován v rámci interního výzkumu jako surovina pro výrobu nenasycených polyesterových pryskyřic[18,19] a jeho případná výroba je zařazena do strategického plánu rozvoje výroby.

6. Závěr

Společnost ORLEN Unipetrol je od uvedení jednotky do provozu schopna vyrábět DCPD o čistotě 80 až 94 %. Produkt nachází širokou škálu využití např. v automobilovém průmyslu, stavebnictví, elektrotechnice, lékařství a farmacii.

Po produktu je na globálních trzích vysoká poptávka. V Evropě je v současné době deficit výrobních kapacit

Tabulka II
Kvalita vyráběného DCPD

Cílová aplikace	HCR	UPR	EPDM / COC
DCPD, hm. %	min. 80	min. 85	min. 92
CPD, hm. %	max. 0,05	max. 0,05	max. 0,05
Benzen, hm. %	max. 300	max. 300	max. 100
Toluen, hm. %	max. 300	max. 300	max. 100
Kodimery C10*, hm. %	max. 7	max. 7	max. 7
Trimery, hm. %	max. 0,1	max. 0,1	max. 0,1
Inhibitor, ppm	100–200	100–200	100–200
Peroxidy, ppm	max. 15	max. 15	max. 15
Voda, ppm	max. 300	max. 200	max. 200
Síra, ppm	max. 20	max. 20	max. 20
Barva, APHA	max. 120	max. 120	max. 100

* Kodimery C10 s body varu nižšími než DCPD

DCPD a do roku 2030 je očekáváno navýšení poptávky o dalších dvacet procent, na amerických trzích o čtyřicet procent a na asijských trzích dokonce o šedesát procent.

Investice do výstavby nové výrobní jednotky dosáhla výše 831 milionů Kč. Dokončení realizace se podařilo dodržet v původně stanoveném termínu v srpnu 2022. Pro provoz jednotky bylo nutné zřídit nově dvacet pracovních míst operátorů. Instalovaná kapacita 26 tis. tun DCPD ročně představuje přibližně 25 % celkové produkce v Evropě, kde dalšími producenty jsou Dow Chemical (Nizozemí, 20 kt/rok), ExxonMobil (Francie, 20 kt/rok), Shell (Nizozemí, 19 kt/rok) a Versalis (Itálie, 12 kt/rok).

Autoři článku by na tomto místě chtěli poděkovat všem, kteří se jakkoli podíleli během 40 let vývoje na realizaci izolace dicyklopentadienu v České republice, a to ať už jako výzkumníci, techničtí pracovníci či manažeři. Jmenovitě bychom chtěli zmínit Gerharda Hellera, Miloslava Soldáta, Petra Rybára, Pavla Šádu, Kamila Štěpánka, Michaela Krupičku, Stanislava Brunu, Karla Svobodu, Milana Nečase, Jiřího Schönguta, Jiřího Kolenu, Vlastimila Fílu, Jiřího Trejbala, Ladislavu Makovskou, Růženu Kratochvílovou a Jana Saláka.

LITERATURA

1. Soldát M., Rybár P., Krupička M., Lederer J.: Způsob zpracování pyrolýzních kapalných frakcí, *Patentový spis* PV 1984-10544 251016 (11.6. 1987).
2. Salák J.: *Tvorba dicyklopentadienu a jeho izolace z uhlovodíkových směsí vzniklých pyrolýzou. Diplomová práce*. VŠCHT Praha, Praha 1987.
3. Lederer J., Heller G., Soldát M., Rybár P., Krupička, Fulín, Štěpánek K.: Způsob výroby cyklopentadienu nebo/a dicyklopentadienu vysokého stupně čistoty. *Patentový spis* PV 1989-6210 276 654 (14.05.1990).
4. Pašek J., Dlouhý I., Bělohlav Z.: Modelování monomerace DCPD I, *Výzkumná zpráva*, VŠCHT Praha 1996.
5. Fulín P.: Hodnocení funkce upraveného poloprovozu na výrobu ultračistého DCPD, *Výzkumná zpráva,* Chemopetrol, 1998.
6. Herink T., Fulín P.: LPB jako surovina pro výrobu DCPD. *Technická zpráva*, Chemopetrol, říjen 2003.
7. Mašínová M.: *Návrh linky na izolaci dicyklopentadienu z lehkého pyrolýzního benzinu. Diplomová práce*. VŠCHT Praha, Praha 2000.
8. Krupka J., Pašek J.: Laboratorní rektifikace lehkého pyrolýzního benzinu na ÚOT VŠCHT Praha, *Výzkumná zpráva*, VŠCHT Praha 2001.
9. Fulín P., Herink T., Krupka J., Pašek J.: Způsob výroby technického dicyklopentadienu. *Patentový spis* PV 2010-823 303195 (11.4. 2012).
10. Krupka J., Herink T., Pašek J., Kačer P.: Ropa, uhlie, plyn a petrochémia *47*, 56 (2005).
11. Krupka J., Pašek J., Lederer J., Bílková D.: Petroleum and Coal *56*, 428 (2014).
12. Krupka J.: Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis *116*, 315 (2015).
13. Krupka J.: Petroleum and Coal *52*, 290 (2010).
14. Krupka J., Pašek J., Fíla V.: Výroba ultračistého DCPD destilačním způsobem. *Podklady pro technologický proces*, VÚANCH Praha 2010.
15. Herink T., Pašek J.: Vývoj technologie výroby dicyklopentadienu destilací lehkého pyrolýzního benzinu – úzká místa technologie a jejich řešení. *Technická zpráva*, Chemopetrol, březen 2005.
16. Herink T.: Rozsah a garance know-how na výrobu DCPD destilačním způsobem. *Technická zpráva*, Chemopetrol, leden 2005.
17. Herink T., Bělohlav V., Jirout T., Bělohlav Z.: Education for Chemical Engineers *41*, 32 (2022).
18. Perrot A., Hyršl J., Bandžuch J., Waňousová S., Hájek J., Jenčík J., Herink T.: Polymers *13*, 3135 (2021).
19. Perrot A., Hyršl J., Bandžuch J., Waňousová S., Hájek J., Jenčík J., Herink T.: Polymer *267*, 125639 (2023).

T. Herink[a], J. Pašek[b], J. Krupka[b], P. Fulín[a], and J. Lederer[c] *([a] ORLEN Unipetrol RPA, Litvínov-Záluží, [b] Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague, [c] ORLEN UniCRE a.s., Litvínov-Záluží, Czech Republic):* **History of Research, Development and Implementation of Dicyclopentadiene Production in Litvínov**

The steam cracker unit at ORLEN Unipetrol is a significant European producer of monomers. Due to heavy feedstocks, the steam cracker can produce (besides ethylene, propylene and benzene) very valuable hydrocarbons such as dicyclopentadiene. The staff of ORLEN Unipetrol (formerly Chemopetrol) has been investigating the possibility of producing dicyclopentadiene for almost 40 years. As a result of many years of research activities of several generations of researchers, the technology for production of dicyclopentadiene of various quality grades has been developed and realized in the plant in Litvínov. The paper summarizes the history of research on the production of dicyclopentadiene from the moment of the construction of the steam cracker unit in Litvínov in 1980 to the moment when the unit was put into operation in 2022. The paper is primarily an appreciation to all the researchers who have been involved in the research and development of this product over the years and it can be an inspiration for the further development of C5 chemistry.

Keywords: dicyclopentadiene, methyl dicyclopentadiene, poly(dicyclopentadiene)