

УДК 678:542.7

А. Г. Лиакумович, Р. А. Ахмедьянова, Т. М. Богачева,
К. В. Голованова

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИНДУСТРИИ БУТАДИЕНА-1,3 И ПРОДУКТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ключевые слова: пиролиз, мономеры, бутадиен-1,3.

Проведен ретроспективный анализ современного состояния промышленности бутадиена-1,3 в условиях формирования государственной политики развития газо- и нефтехимии, оценены объемы производства и потребления мономера в перспективе до 2030 года. Выделены перспективные продукты на основе бутадиена, которые прочно завоевали себе место на мировом рынке; рассмотрены сферы их применения. Сформулировано предложение по ликвидации нехватки мономера и гармонизации рынка.

Keywords: pyrolysis, monomers, 1,3-butadiene.

A retrospective analysis of the current state of butadiene-1,3 industry in terms of development Russian gas and petrochemistry, the volume of producing and consuming of the monomer is estimated in the run up to 2030. Perspective products on the base of butadiene, which are found its place in the global market are identified; the scope of their application is considered. A proposal to eliminate the lack of monomer and market harmonization is formulated.

Промышленная органическая химия за все время своего развития претерпела кардинальные изменения. Большое влияние на это оказало расширение сырьевой базы отрасли: от сырья растительного и животного происхождения, угля до нефти, попутного нефтяного и природного газов в современной нефтехимии. Вот уже более 50 лет ведущая роль в «сырьевой корзине» мировой нефтехимии принадлежит низшим олефинам – этилену и пропилену. Сегодня основным процессом для их получения, несомненно, служит пиролиз, уровень развития которого во многом определяет возможности всей индустрии [1, 2].

Шесть установок высокотемпературного пиролиза, пущенных в СССР в 1970-х гг., мощностью по 300-450 тыс. тонн/год этилена обеспечивали отрасль достаточным для тех лет количеством этилена и пропилена, плюс ко всему было, что помимо целевых мономеров C_2-C_3 получали также фракцию C_4 (бутадиен-1,3 (БД), изобутилен) и бензол, которые являются основным сырьем для производства каучуков, пластмасс, синтетических смол, растворителей [3]. Так СССР, в совершенстве освоив выделение базовых мономеров посредством пиролиза, фактически прекратило их получение любыми синтетическими методами, в том числе и БД, одного из наиболее востребованных мономеров в полимерной химии. Продукты на его основе имеют широчайшее применение: так, каучуки и термоэластопласты используются в производстве шин [4], резинотехнических изделий, обуви [5, 6], клеев [7], технических пластмасс [8] (рис. 1).

С целью ликвидации уже сложившегося жесткого дефицита отдельных видов нефтехимической продукции министерством энергетики разработан План развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года [10],

основная идея которого заключается в увеличении производства этилена до 14 млн. тонн в год (в 7 раз больше, чем производится в России сегодня).

Перспектива введения новых мощностей пиролиза является крайне своевременной, т.к. за последние 30 лет в России не введено ни одной



Рис. 1 – Продукты на основе бутадиена-1,3 [9]

мощности по производству БД, а сроки эксплуатации основных производственных фондов составляют 25 и более лет (для сравнения – на предприятиях химической промышленности США срок службы оборудования около 6-10 лет). Соответственно износ основных фондов России составляет в среднем 43% [10].

Самым конкурентоспособным способом производства БД, как и многих других ненасыщенных соединений, был и остается пиролиз [9]. Объясняется это тем, что технология пиролиза предполагает получение целой гаммы продуктов, многие из которых также являются востребованными и ликвидными. Соответственно, затраты на производство раскладываются на ряд продуктов, а не только на БД. Благодаря этому, пиролизный БД объективно дешевле БД,

получаемого другими методами. По этой причине в свое время были остановлены и законсервированы 6 заводов, производивших БД двухстадийным дегидрированием бутана; остались только две работающие установки одностадийного дегидрирования (г. Нижнекамск, г. Тобольск), где себестоимость БД находится в пределах средних показателей отрасли. Наиболее выгодным сырьем пиролиза для получения БД являются насыщенные углеводороды средней молярной массы и нормального строения, которые составляют прямогонный бензин или так называемую нефту [11].

Преимущества использования именно нефти в качестве сырья пиролиза приоритетно ввиду того, что наряду с этиленом, пропиленом, бензолом при пиролизе прямогонного бензина в значительных количествах образуются такие дефицитные и дорогостоящие продукты, как БД, изобутилены, циклопентадиен, C_9 -фракция, нафталины. Теоретическая выручка от реализации продуктов пиролиза нефти (в расчете на 1 млн. этилена) составляет 22 млрд. рублей (прим. – *экспертные расчеты*), что в 5 раз превосходит прибыль от реализации продуктов пиролиза этана. Значительная добавленная стоимость может сложиться в результате переработки нецелевых продуктов пиролиза [12].

В 2007 году в России было произведено 404,1 тыс. т БД: 54% по методу одностадийного дегидрирования *n*-бутана, 46% – извлечением из пиролизной фракции. В 2009 г. было выработано 409,7 тыс. т, а в 2010, за счет увеличения мощностей практически на всех российских предприятиях удалось достигнуть значения 483,9 тыс. т/г БД [10]. Но даже при такой выработке ежегодный дефицит бутадиена в России на сегодняшний день составляет около 200 тыс.т./г, что сказывается на производстве всех видов бутадиенсодержащих продуктов. Наиболее сложная обстановка наблюдается на ОАО «Казанский завод синтетического каучука», ОАО «Ефремовский завод СК», недогружены ОАО «Воронежсинтезкаучук», ОАО «Омский каучук», ОАО «Стерлитамакский НХЗ».

В условиях сложившегося сырьевого кризиса в индустрии БД мало кого удивил факт того, что за восемь месяцев 2011 г. мировые цены на бутадиен выросли более чем в 2 раза [13] (рис. 2). Цена реализации бутадиена-1,3 производства ОАО «Тобольск-Нефтехим» по состоянию на март 2012 г. составляет не менее 100 тыс. руб./тонна с НДС [14]. Остальные российские производители не имеют товарной выработки БД, весь получаемый ими продукт расходуется на собственное потребление.

Ситуацию усугубляет отсутствие в стране производств новых типов бутадиеновых и сополимерных каучуков; существующие мощности по бутадиен-стирольным каучукам используются лишь на половину, кроме того, нет такого важного и нужного полимера как хлоропрен.

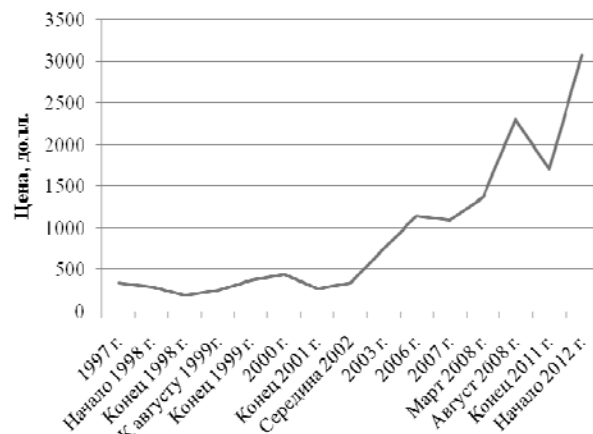


Рис. 2 – Динамика изменения цен на бутадиен в период 1997-2012 гг.

Сложившаяся ситуация вокруг проблемы дефицита БД пробудила ученых к созданию новых и совершенствованию уже известных технологий получения мономера. Так, за 2012 год опубликован патент [15], в котором описан способ получения БД, включающий превращение этанола или смеси этанола с ацетальдегидом в присутствии твердофазного катализатора. ОАО «Нижнекамскнефтехим» запатентовали способ совместного получения изобутена и БД дегидрированием C_4 -углеводородов на алюмохромовом катализаторе [16]. Исследовательская группа получила патент на метод синтеза БД из этанола в присутствии оксидного катализатора [17]. В настоящее время на кафедре ТСК также ведутся разработки по созданию одностадийного способа получения бутадиена-мономера [18].

Интерес научного сообщества к БД объясняется также возможностью получения на его основе целой гаммы продуктов с различными свойствами, востребованных на сегодняшний день, к сожалению, не производящихся в России [19]. Наиболее перспективными из них являются: 5-этилиден-2-норборнен – третий мономер для СКЭПТ [20], монооксид БД – сырье для 2,5-дигидрофурана [21] и тетрагидрофурана [22], бутандиол-1,4, получаемый ацетоксилированием БД [23], 1,5,9-циклододекатриен, представляющий собой ценное сырье для новых полиамидов [24], циклооктадиен – мономер для получения компонентов высокоэнергетических топлив [21], 4-винил-1-циклогексен – новый мономер для стирола [21], а также множество реагентов для ПАВ, органических кислот и высших спиртов. Также к ряду многообещающих продуктов на основе БД можно отнести янтарную кислоту, получаемую из низкомолекулярного полибутадиена [25] (рис. 3). На ее основе могут быть развернуты производства 1,4-бутандиола, *n*-метилпирролидона, биоразлагаемых полимеров [26, 27, 28], а также красителей, лаков, алкидных смол и др.

Несмотря на широкий спектр продуктов переработки БД, его основное назначение – производство каучуков. Помимо производимых массовых каучуков (бутадиеновый, бутадиен-

стирольный, бутилкаучук и др.) шинной промышленности требуются новые типы эластомеров (рис. 4). В числе первых необходимо отметить СКДИ – статистические цис-1,4-сополимеры БД с изопреном, которые отличаются высокой эластичностью и истираемостью, но значительно превосходят гомополимеры по усталостной выносливости и сопротивлению разрастания трещин и порезов [29]. Также следует

упоминать химически модифицированные полибутадиены СКДСР-ШМ [30] и блоксополимеры БД и стирола СКДЛС [31], способные существенно улучшить свойства резин. Тройной сополимер БД, стирола с метилметакрилатом – Резиласт 2М [32] – позволит повысить скорость вулканизации резиновых смесей. За счет использования другого тройного сополимера – стирола, изопрена и

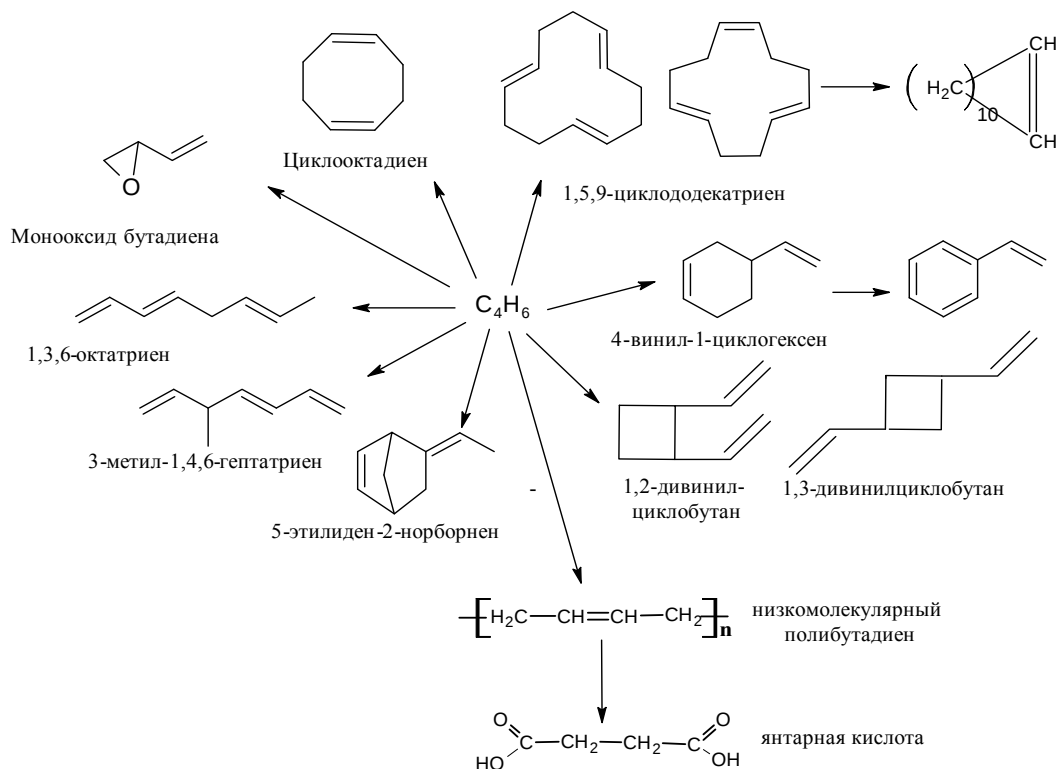


Рис. 3 - Перспективные продукты на основе БД

БД (СИБК) – достигаются более низкие гистерезисные потери, истираемость и др. [33]. Потребность каждого из них оценивается примерно в 30-50 тыс. тонн в год.

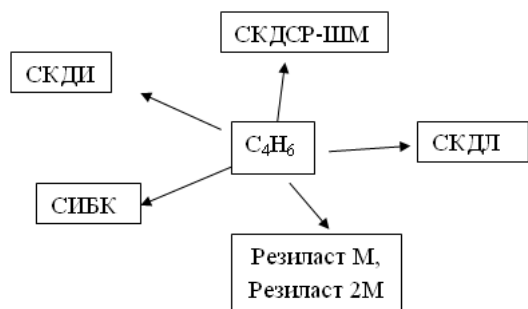


Рис. 4 - Новые эластомеры на основе БД

В целом, при производстве перспективных и востребованных на мировом рынке продуктов на основе БД потребление мономера с 2010 по 2030 гг. должно увеличиться в 2 раза с 526 до 1235 тыс. тонн в год. При прогнозной производительности БД 1038 тыс. тонн дефицит к 2030 году сохранится на уровне 200 тыс. тонн в год, ликвидировать который можно

двумя путями: 1) при успешной реализации Плана развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года с учетом утяжеления сырья пиролиза с приоритетом на нефть; 2) благодаря разработке и внедрению новых способов производства БД как целевого продукта.

Работы выполнены в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г., ГК № 16.740.11.0475.

Литература

1. Д.Л. Бадрик, У.Л. Леффлер, *Нефтехимия*. ЗАО «Олимп-Бизнес», Москва, 2007. 496 с.
2. И.Ю. Литвинцев, *Соросовский образовательный журнал*, **12**, 21-28 (1999)
3. Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш и др., *Пиролиз углеводородного сырья*. Химия, Москва, 1987. 240 с.
4. Д.А. Чалдаева, А.Д. Хусанов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 8, 72-76 (2012)
5. Н.В. Тихонова, Т.В. Жуковская, Л.Ю. Махоткина, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **9**, 369-372 (2010)
6. Л.Ю. Махоткина, Н.В. Тихонова, Е.А. Емельцова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **6**, 300-301 (2011)

7. К.Н. Слободкина, Т.В. Макаров, С.И. Вольфсон, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 9, 83-85 (2012)
8. А.А. Стародубова, А.Н. Дырдонова, Е.С. Андреева, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 11, 208-211 (2012)
9. О.Б. Брагинский, *Нефтехимический комплекс мира*. Academia, Москва, 2009. 800 с.
10. *План развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года*, Москва, 2012. 153 с.
11. А. Костин, *Нефтехимия Российской Федерации*. 3 (14), 10-15 (2012)
12. А.Г. Ликумович, В.Ф. Миронов, Р.А. Ахмедьянова, Х.В. Мустафин, Л.Р. Абзалилова, В.Г. Урядов, Л.М. Юнусова, Т.М. Богачева, К.В. Голованова, *Нефтехимия и нефтепереработка*, **2**, 19-23 (2013)
13. *Промышленное производство и использование эластомеров*, **2**, 49-52 (2012)
14. *Евразийский химический журнал*, **3**, 50 (2011)
15. Пат. РФ 2440962 (2012)
16. Пат. РФ 2452723 (2012)
17. Пат. РФ 2459788 (2012)
18. Т.М. Богачева, Л.М. Юнусова, К.В. Голованова, А.Г. Ликумович, Р.А. Ахмедьянова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 20, 126-128 (2012)
19. Р.А. Ахмедьянова, В.А. Андреев, Л.Ю. Губайдуллин, Я.Д. Самуилов, А.Г. Ликумович *Современные нефтехимические синтезы на основе бутадиена*. ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1993. 76 с.
20. Ю.Г. Осокин, М.Я. Гриберг, В.Ш. Фельдблюм, *Развитие производства и потребления СКЭТП и третьих мономеров*. ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1977. 60 с.
21. Пат. РФ 2105004 (1998)
22. М.А. Абреимова, Л.И. Бобылева, С.И. Крюков, *Научно-техническая конференция «Полимерные материалы: производство и экология»* (Москва, Россия, 1995). Москва, 1995. С. 83.
23. Пат. США 4062900 (1977)
24. Л.И. Захаркин, В.В. Гусева, *Успехи химии*, **47**, 10, 1774-1813 (1978)
25. Пат. РФ 2036895 (1995)
26. Пат. РФ 2476465 (2010)
27. URL: <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:8692/FULLTEXT01>, Stockholm, Department of Polymer Technology Royal Institute of Technology
28. Y. Liu, E. Ranucci, M. Söderqvist Lindblad, A. Albertsson, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **39**, 14, 2508-2519 (2001)
29. Е. И. Кузнецова. Дисс. канд. тех. наук, ГУП «Науч.-исслед. ин-т шинной промышленности», Москва, 2000. 145 с.
30. Р.С. Ильясов, *Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства*, Казань, 2000. 576 с.
31. Н. А. Кондратьева. Дисс. канд. тех. наук, ГОУ Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, 2003. 178 с.
32. А.М. Пичугин, *Промышленное производство и использование эластомеров*, **6**, 3-8, (2009)
33. URL: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=2795, Newchemisrty.ru: аналитический портал химической промышленности: ГЕРМЕТИКИ: блок-сополимеры бутадиена и стирола

© А. Г. Ликумович – д.т.н., проф. каф. ТСК КНИТУ; Р. А. Ахмедьянова – д.т.н., проф. каф. ТСК КНИТУ. Т. М. Богачева – м.н.с. кафедры ТСК КНИТУ, tatkanight@mail.ru; К. В. Голованова - аспирант кафедры ТСК КНИТУ, k.v.golovanova@gmail.com.