Введение В настоящее время наблюдается активный рост спроса на синтетические каучуки (СК) [1], сопровождаемый повышением их стоимости и открытым мировым рынком сбыта. В себестоимости полимеров до 70% составляет стоимость исходного сырья. В связи с вступлением в ВТО России необходимо напрямую конкурировать с передовыми мировыми технологиями производства мономеров, одной из которых является пиролиз углеводородов большой единичной мощности. За последние 18 лет в России введены лишь единичные мощности по производству мономеров. Сроки эксплуатации основных производственных фондов отрасли составляют 25 и более лет (на предприятиях химической промышленности США срок службы оборудования около 6-10 лет). Соответственно, износ основных фондов России составляет в среднем 43% [2]. Вследствие устойчивого дефицита бутадиена-1,3, вызванного значительным ростом спроса на бутадиенсодержащие каучуки из-за высоких цен на натуральный, а также переходом установок пиролиза на сжиженные углеводородные газы (СУГ) [1], наблюдается сложная обстановка на ОАО «Ефремовский завод СК», ОАО «Воронеж каучук», ОАО «Омский каучук», ОАО «Стерлитамакский НХЗ», ОАО «Казанский завод синтетического каучука». Изопрен, также как и бутадиен, - основное сырье для производства синтетических каучуков. По данным журнала «Химкурьер», емкость рынка изопрена за последний год выросла на 7 процентов, при этом доля экспорта изопрена снизилась с 5,9 % до 3,9 %. Причиной этому послужило развитие рынка шин и резинотехнических изделий, и, как следствие, рост спроса на изопреновые каучуки в России, объем выпуска которых в 2012 году вырос на 7,4 % по сравнению с соответствующим периодом 2011 года. Сегодня основными способами получения изопрена являются дегидрирование изопентана и изоамиленов, синтез из изобутилена и формальдегида через диметилдиоксан, которые успешно реализованы на ОАО «Нижнекамскнефтехим», ООО «Тольяттикаучук», ЗАО «Синтезкаучук» (г. Стерлитамак). Аналогичная тенденция наблюдается и в отношении стирола – к 2015 году спрос на данный мономер увеличится в 1,5 раза. Дегидрированием этилбензола в мире получают около 40 млн. т/г стирола, а в России – 1 млн. т/г. Данный процесс работает на таких крупных заводах России, как ОАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО "Салаватнефтеоргсинтез", ЗАО "Сибур-Химпром" (г. Пермь), ОАО "Ангарская НХК", ОАО "Пластик", (г. Узловая). В настоящее время наращение мощностей практически всех мономеров осуществляется только путем расходования дополнительных объемов сырья, а не повышением степени превращения сырья и селективности процесса. В связи с тем, что в Татарстане уже действует и успешно развивается комплексная государственная политика в области ресурсосбережения и энергоэффективности, работа, направленная на увеличение выходов целевых продуктов без дополнительных затрат энергии и сырья, представляется крайне актуальной. Из-за низкого уровня производства

мономеров страна не дополучает большие деньги и теряет позиции на рынке полимеров. Для восполнения потребностей растущего внутреннего рынка каучуков, а также экспорта каучуков необходимо увеличение производства мономеров и, главное, снижение их себестоимости и повышение качества. С этой целью на кафедре Технологии синтетического каучука ФГБОУ ВПО «КНИТУ» ведутся исследования по разработке принципиально новых и модернизация действующих технологий производства основных мономеров для синтетических каучуков. Газохимический одностадийный метод получения бутадиена-1,3 В 1940-х г.г. в Советском Союзе были предприняты попытки разработать по аналогии с процессом получения изопрена из изобутилена и формальдегида технологию производства бутадиена-1,3 по реакции Принса. Однако, несмотря на участие в этой работе выдающихся советских химиков М.И. Фарберова и М.С.Немцова, дальше поисковых исследований дело не пошло [3]. С пуском в 1976 году в Нижнекамске первой крупнотоннажной установки пиролиза (450 тыс. тонн этилена/г) было организовано новое для СССР производство бутадиена-1,3 выделением его из С4-фракции. Было показано, что «пиролизный» бутадиен является наиболее дешевым, поскольку его выделение на крупнотоннажных установках пиролиза углеводородов позволяет существенно повысить рентабельность процесса, и бутадиен-1,3 стал одним из целевых продуктов пиролиза углеводородов. Начиная с этого времени, весь мир прекратил получение бутадиена любыми синтетическими методами, поскольку выделение его из фракции С4 при большом объеме производства этилена всегда будет рентабельным. Не избежал этой участи и СССР, в дальнейшем Россия, где были остановлены все заводы двухстадийного дегидрирования бутана, производившие почти 500 тыс. тонн бутадиена в год. Остались только 2 завода одностадийного дегидрирования н-бутана (~270 тыс. тонн/год). Конечно, это было непродуманное решение, т.к. далее в России не было введено ни одного производства этилена (пиролиза углеводородов), следовательно, не было и новых источников бутадиена. В результате, несмотря на большой спрос на СК, дефицит мономера бутадиена-1,3 составляет около 200 тыс. тонн.. Сегодня дефицит бутадиена-1,3 ощущается особенно остро, и предпринимаются попытки для получения бутадиена синтетическими методами. Ученые МГУ описали способ получения бутадиена-1,3, включающий превращение этанола или смеси этанола с ацетальдегидом в присутствии твердофазного катализатора [4]. В настоящее время нами разрабатывается новый одностадийный способ получения бутадиена из концентрированных форм формальдегида и источника пропилена. Предлагаемый метод будет отвечать современным требованиям энерго-, ресурсоэффективности и экологичности. Получение изопрена из изопентана окислительным методом В период плановой экономики на 4-х заводах нефтехимического комплекса СССР двухстадийным дегидрированием изопентана производилось около 600 тыс. тонн изопрена в год. На тот момент

этот метод решал не только проблему сырьевой потребности в мономере, но и являлся гордостью технологической мысли отрасли. Со временем ввиду высокой энергоемкости, большого расхода сырья и многостадийности процесс утратил свою конкурентоспособность. Сегодня в России функционируют только две установки двухстадийного дегидрирования изопентана, общей мощностью 230 тыс. тонн изопрена в год. Наряду с этим методом в Стерлитамаке, а затем и в Ярославе в начале 70-х годов был предложен вариант гидропероксидного синтеза изопрена. Этот метод позволял снизить расход сырья и энергии на 20 %, а себестоимость продукта по советским ценам была почти в 2 раза ниже. Процесс не был принят к реализации под предлогом взрывоопасности гидропероксида. В период безудержного роста цен на натуральный и изопреновый каучук появляется возможность улучшения технико-экономических показателей процесса синтеза изопрена из изопентана. Наиболее существенными проблемами этого производства является протекание следующих нежелательных процессов: изомеризация изопентана; дегидрирование н-амиленов; дегидрирование пипериленов; крекинг и пиролиз сырьевых продуктов с получением С1 - С4 углеводородов; - дегидрирование пипериленов в ЦПД и диенов в ацетиленовые соединения; коксование непредельных соединений; а также необходимость утилизации продуктов дегидрирования С6 и выше; В предлагаемом нами процессе изоамилены получаются не дегидрированием изопентана с большим расходом тепла на эндотермическую реакцию, а дегидратацией третичного амилового спирта, требующей в три раза меньше тепловых затрат. Преимуществами новой технологии производства изопрена из изопентана являются: отсутствие в продуктах реакции н-алкенов, 3-метилбутена-1, пипериленов, ЦПД, т.е. увеличение выхода изопрена на 15-20 %, снижение расхода водяного пара, возможность подачи изопрен-изоамиленовой фракции на полимеризацию, минуя экстрактивную ректификацию, что значительно сократит расход водяного пара. В целом себестоимость 1 тонны изопрена снизится на 30 %, что исключительно важно в условиях вступления в ВТО. Синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола в присутствии катионообменных смол Вторым промышленным методом получения изопрена в нашей стране является так называемый диоксановый метод, основанный на синтезе 4,4-диметилдиоксана-1,3 из водного раствора формальдегида и изобутилена (или триметилкарбинола) в присутствии катализатора кислотного типа и последующем его разложении в кислой среде (в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов) до изопрена. Применение в диоксановом методе 37-40%-ного водного раствора формальдегида (формалина) обусловлено трудностью хранения и транспортировки высококонцентрированного формальдегида. Это приводит к появлению в системе большого количества воды, которая либо непосредственно участвует в образовании побочных продуктов, либо способствует протеканию

реакций их образования. Кроме того, возникает проблема рекуперации формальдегида из разбавленных водных растворов и образуется значительное количество загрязненных сточных вод. Все это влечет за собой увеличение энергоемкости процесса, появление большого количества побочных продуктов и, как следствие, повышение себестоимости изопрена [5, 6]. Осуществление процесса синтеза изопрена в системе, состоящей из двух фаз, требует эффективного и равномерного перемешивания реакционной массы, что также ведет к увеличению энергоемкости процесса, и, как следствие, повышению себестоимости изопрена. Одним из способов устранения вышеуказанных недостатков данной технологии является разработка новых методов синтеза изопрена с использованием источников безводного формальдегида в качестве исходного реагента, одним из которых является 1,3,5-триоксан – циклический тример формальдегида, который в кислой среде легко распадается до свободного формальдегида уже при комнатной температуре. Проведены исследования, показавшие возможность получения изопрена в одну технологическую стадию в одном реакторе [7, 8]. Подобраны оптимальные условия проведения синтеза, обеспечивающие максимальный выход изопрена 88,8 % при конверсии триоксана – 100 % и селективности по изопрену – 90,0 %. Разложение предшественников изопрена на катионите КУ-23 позволяет увеличить выход изопрена до 93,8 %. Установлено, что при синтезе изопрена из триоксана и триметилкарбинола количество сточных вод будет в 3 раза меньше, чем при получении изопрена по «одностадийной» технологии ОАО «НКНХ». Получение стирола дегидрированием этилбензола с использованием энергии микроволнового излучения Стирол является одним из основных мономеров для производства полимерных материалов, без которых в настоящее время не может обойтись ни одна отрасль промышленности в мире. Стирол используется в производстве полистирола (в т.ч. ударопрочного полистирола и пенополистирола), АБС-пластиков, бутадиенстирольных каучуков, термоэластопластов, сополимеров с акрилонитрилом, винилхлоридом. Дегидрированием этилбензола получают 90 % мирового производства стирола. Процесс проводят на железооксидном катализаторе в газовой фазе при температуре 580-630 °С. Для смещения равновесия реакции в сторону образования продуктов, этилбензол разбавляют водяным паром в массовом соотношении 1:3. Использование большого количества перегретого пара делает этот процесс дорогостоящим. Проблемы интенсификации процесса дегидрирования этилбензола в стирол, как правило, решаются усовершенствованием катализаторов или оптимизацией технологических параметров и конструкций аппаратов. Изучению этих путей посвящено большое количество работ, но, к сожалению, возможности этих вариантов ограничены. Единственным перспективным способом интенсификации процесса дегидрирования этилбензола представляется переход на новые технологии,

использующие физические явления, которые позволяют повысить эффективность процессов. Для создания такой технологии нами было использовано микроволновое воздействие (МВИ). Применение энергии МВИ в процессе дегидрирования этилбензола на катализаторе К-24 позволило увеличить выход стирола на 7-10% (абс.) за счет повышения конверсии этилбензола, селективность процесса при этом не меняется [9,10]. Т.о. на примере дегидрирования этилбензола показана возможность применения энергии микроволн для повышения эффективности процессов дегидрирования, что позволяет предположить возможность интенсификации таких крупнотоннажных процессов, как дегидрирование бутана, бутена, изоамиленов и др.