Синтетическому каучуку 100 лет?

Вдруг выяснилось, что синтетическому каучуку 12 сентября 2009 года исполняется 100 лет и открыл его немецкий химик Ф.Гофман. Этому событию посвящены статьи и конференции. А где же С.В.Лебедев, который, как известно любому российскому химику, был первым в этой области? Пришлось идти в библиотеку, залезать в справочники, читать архив «Химии и жизни» и смотреть в Интернете.

В Интернете обнаружилось довольно много статей, в которых написано, что сто лет назад немецкий химик, профессор, доктор Фриц Гофман впервые в мире разработал способ получения метилкаучука из диметилбутадиена. 12 сентября 1909 года в Имперском патентном ведомстве был зарегистрирован его химический патент № 250690 на процесс производства синтетического каучука. Ф.Гофман проводил исследования в лабораториях компании «Elberfelder Farbenfabriken», традиции которой продолжает сегодня концерн специальной химии «LANXESS». Также из интернет-публикаций можно узнать, что уже в 1910 году Германия наладила промышленный выпуск синтетического каучука и начала делать из него шины. В некоторых интернет-статьях, посвященных столетию каучука, нет ни слова о вкладе русских ученых. В то же время в Большом энциклопедическом словаре написано, что русский химик-органик Иван Лаврентьевич Кондаков в 1899 году открыл каталитическую полимеризацию диметилбутадиена в синтетическое каучукоподобное вещество. Правда, там не сказано, получил ли он патент. Кроме того, в энциклопедии можно прочесть, что в 1932 году в СССР был запущен первый в мире завод по производству синтетического каучука (технология С.В.Лебедева), и в этом приоритет советских ученых бесспорен. Да и в архиве нашего журнала ни разу не упоминается Ф.Гофман, хотя «Химия и жизнь» писала о каучуке не один раз и подробно. Так кто был первым?

В начале XX века во многих лабораториях мира пытались синтезировать искусственный каучук. Дело в том, что натурального катастрофически не хватало, а каучук был очень нужен бурно развивающейся автомобильной промышленности. Особенно страдали страны, зависящие от импорта, — те, у которых не было плантаций каучуконосов. Но на самом деле история синтеза искусственного каучука началась еще раньше, в середине XIX века. Вот что писал по этому поводу Сергей Васильевич Лебедев в 1913 году в своей диссертации и статье, опубликованной в 1913 году журнале РХО:

«Первый по времени получения представитель углеводородов ряда дивинила — изопрен был выделен Г.Вильямсом из продуктов сухой перегонки каучука. Вильямс наблюдал способность этого углеводорода полимеризоваться и высказал предположение, что каучук и гуттаперча образуются полимеризацией изопрена. Эта мысль была предвидением, которое получило подтверждение только в последние два-три года. Таким образом, с именем Виллиамса и с датой 1860 год надо связать первый этап в исследовании и полимеризации двуэтиленовых углеводородов». После того как была доказана связь каучука с изопреном, в частности, благодаря работам Ф.К.Химли (1835 году) и Г.Бушарда (1875), химиков все больше начала привлекать обратная задача — получение синтетического каучука из изопрена.

Художник Н.Колпакова

Впервые это удалось сделать профессору Высшей школы фармации в Париже Г.Бушарда. В 1879 году он получил некоторое количество каучукоподобного полимера. В 1882 году эту работу подтвердил английский химик В.Тильден — он наблюдал самопроизвольную полимеризацию изопрена, полученного из скипидара.

Опять читаем у С.В.Лебедева: «Дальнейшие наблюдения над веществами, родственными изопрену, показали... что ближайшие гомологи обладают той же способностью. Указание на это свойство приведено уже у Мариуцы (русский химик П.П.Мариуца, его статья вышла в 1889 году. — *Примеч. ред.*), получившего этот углеводород впервые». Были и другие исследования, но особый интерес у коллег вызвало наблюдение И.Л.Кондакова — профессора химии Юрьевского университета (теперь университет Тарту), который в 1901 году получил каучукоподобное вещество. Многие химики того времени считали, что Кондаков получил первый известный гомолог каучука, который дал надежду на промышленный синтез этого вещества.

Перспективы казались грандиозными, и к 1910 году интерес к этой проблеме вырос с необыкновенной быстротой. «Количество опубликованных исследований, однако, значительно меньше числа взятых патентов», — заметил по этому поводу Лебедев. Сам он начал активно работать в этой области в 1908 году, и первый доклад на эту тему зафиксирован в протоколе заседаний отделения химии Русского физико-химического общества 3 декабря 1909 года. Лебедев пишет: «Из сопоставления этой даты с датой нескольких патентов, взятых на получение искусственных каучуков, следует, что та же область исследовалась одновременно и другими лицами». (Мы в нашем кратком историческом экскурсе перечислили далеко не всех, кого упоминает Лебедев в своей публикации 1913 года.)

Один из тех оформленных патентов, видимо, и принадлежал Ф.Гофману. Вовремя оформленный патент не делает хорошего немецкого химика изобретателем каучука, но дает немецкому концерну, в котором он работал, информационный повод с круглой датой для хорошей, правильно выстроенной рекламной акции.

Чтобы закончить эту тему, приводим цитату из «Технической энциклопедии» 1935 года издания. «Вопрос о синтезе каучука как о практической задаче был впервые поставлен в 1909 году. В этом году и в ближайшие годы производилось обследование явлений полимеризации и связанного с этим вопросом получения синтетического каучука независимо и одновременно С.Лебедевым в России, Гарриесом и Гофманом в Германии, Перкином и Метьюсом в Англии. Впоследствии вопросами синтеза каучука в России занимались И.Остромысленский и Б.Бызов».

Чтобы синтезировать каучук в промышленном масштабе, надо было решить вторую, не менее важную задачу — получить много дешевого исходного продукта (изопрена, бутадиена...). Кстати, малотоннажное производство по производству синтетического каучука из ацетона, запущенное в Германии в 1910 году во время мировой войны, быстро закрыли из-за того, что каучук был низкого качества и стоил дорого. Всего было произведено 2,5 тыс. тонн каучука, и сразу же после заключения мира завод закрыли.

В 1926 году советское правительство объявило международный конкурс на «наилучший способ получения искусственного каучука». Через 20 месяцев надо было предоставить комиссии не менее двух килограммов искусственного каучука и технологию его получения в промышленном масштабе. За выполнение задачи полагалась очень большая премия, но исследования надо было вести за свой счет, и срок был совершенно нереальным.

Сергей Васильевич Лебедев, профессор химии, читал в то время лекции для будущих врачей в Военно-медицинской академии и одновременно руководил исследовательской лабораторией в Ленинградском университете. Он собрал группу из семи человек и решил эту невыполнимую задачу — в конце декабря 1927 года в Москву привезли два килограмма искусственного каучука, сделанного в бутылках из-под лимонада.

В 1930 году заработал первый в мире завод по производству бутадиенового каучука из этилового спирта (тогда его делали исключительно из картофеля). Когда первая шина из синтетического каучука прошла 16 070 километров, ее разрезали. Часть резины использовали для лабораторных исследований, а два фрагмента шины стали экспонатами: один — Музея Революции, другой — музея Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С.В.Лебедева. Надо отметить, что в других странах подобные производства заработали позже. Так, промышленное производство синтетического буна-каучука в Германии (город Шкопау) запустили в 1936 году.

Кандидат химических наук
В.В.Благутина

Быль о каучуке

Я.М.Слободин

В апрельском номере за 1979 год «Химия и жизнь» публиковала воспоминания Я.М.Слободина — последнего оставшегося тогда в живых члена научной группы Лебедева, решавшей сверхсложную задачу по созданию промышленной технологии получения искусственного каучука. Мы решили с небольшими сокращениями перепечатать их — и как интереснейший исторический документ, и как пример нашим авторам и читателям-химикам.

Тридцатого декабря 1927 года бывший комиссар полка Красной армии, а теперь аспирант Ленинградского университета Валентин Петрович Краузе сошел с утреннего поезда, только что прибывшего в Москву, держа в одной руке портфель с бумагами, а в другой — тщательно упакованный ящичек с наклейкой «Диолефин». Полчаса спустя он сдал свой груз под расписку в приемной Технического совета химической промышленности ВСНХ. В ящике находилось два килограмма желтоватого полупрозрачного вещества, похожего не то на губку, не то на затвердевшее желе. Это был первый в нашей стране искусственный каучук, полученный из спирта группой химиков под руководством профессора Сергея Васильевича Лебедева.

О том, как был создан синтетический каучук, написано много. И все же я снова возвращаюсь к тем дням. Дело в том, что вся эта литература: мемуары, диссертации, главы в учебниках, юбилейные и неюбилейные статьи — по большей части ограничивается промышленной историей каучука. Синтез каучука в заводском масштабе был, как известно, осуществлен в СССР в 1930–1932 годах. Но этому предшествовал лабораторный синтез, который был сделан в лаборатории Лебедева маленькой кучкой энтузиастов. Нас было только восемь человек. Сейчас, через пятьдесят с лишним лет, пишущий эту краткую повесть — единственный из них, кто остался в живых. В те времена я был зеленым юнцом. Все, что происходило вокруг, казалось лишь предисловием к чему-то более важному и интересному. Мне не приходило в голову, что важным было именно то, что совершалось тогда. Теперь я понимаю, что это было лучшее время моей жизни. Мне повезло, я был свидетелем и участником события, украсившего историю нашей науки.

Учиться у Сергея Васильевича Лебедева было одно удовольствие, работать же с ним было куда сложнее. Насколько снисходителен, терпелив и добросердечен был он к студентам — находил время для каждого, мягко поправлял ошибки, ненавязчиво поучал, — настолько жестким, придирчивым и деспотичным становился его нрав, как только вчерашний школяр переходил к нему в сотрудники. Словом, что говорить — патрон наш был не ангел. Но зато каждый, кому приходилось хотя бы немного побыть под его началом, приучался к точности, исполнительности, аккуратности и порядку.

О научных заслугах С. В. Лебедева говорить здесь не буду — это одна из крупнейших фигур отечественной химии. Но и как личность он был наделен резкими, выделяющимися чертами. Он мог нравиться или не нравиться, но не заметить, не запомнить его было невозможно. Работал он великолепно. У паяльного стола, за выдуванием стекла, сборкой аппаратов — это был артист в лучшем смысле слова, с задумчиво-внимательным взглядом, с изящными движениями крупных холеных рук. У химиков старой школы было выражение: человек «чувствует вещество». Лебедев ценил это качество и сам был таким человеком — ученым с засученными рукавами. События, о которых я собираюсь рассказать, происходили в 1926 году, когда я окончил университет и стал сверхштатным аспирантом С. В. Лебедева на руководимой им кафедре.

Весной 1926 года, точнее, в первых числах апреля в газетах было опубликовано постановление Пленума ЦК ВКП (б) о хозяйственной политике. Восстановительный период, говорилось в нем, подошел к концу, возможности дореволюционной техники, доставшейся нам, исчерпаны. Пора подумать о том, чтобы освободить отечественную экономику от иностранной зависимости. Через два дня после закрытия пленума, 11 апреля, Всесоюзный совет народного хозяйства объявил конкурс на лучший способ получения синтетического каучука.

Условия были необыкновенно тяжелыми. Каждый участник соревнования должен представить экспертной комиссии образец изготовленного им материала весом не менее двух килограммов. К нему приложить подробную документацию: описание технологии, аппаратуры, расчет стоимости продукта при массовой выработке. Цена — не выше средней рыночной цены на каучук за последние пять лет, а качество — не хуже обычного вулканизированного каучука. Участвовать могут все желающие — конкурс международный, — но сырье для заменителей каучука должно быть обязательно отечественное, советское. И всю эту работу надо выполнить до 24 часов 31 декабря 1927 года.

Хотя к участию в конкурсе приглашались все специалисты-органики, было очевидно, что задача по плечу только очень хорошо подготовленным коллективам. Если ее вообще можно решить за такой короткий срок. Во всей стране было всего две специализированных лаборатории, которые с трудом могли удовлетворить этим требованиям: лаборатория Лебедева да еще работавшая на опытной станции при заводе «Красный треугольник» лаборатория Б.В.Бызова (почему-то теперь он почти везде фигурирует как Б.В.Вызов. — *Примеч.ред.*).

В январе 1926 года Лебедев начал сколачивать рабочую группу. Нас было восемь душ вместе с нашим руководителем, и мы собрались в кабинете Лебедева на углу Пироговской набережной и Нижегородской улицы, у Литейного моста. Все уже было обсуждено и договорено, и каждому Сергей Васильевич повторил, что работа потребует максимального напряжения, что никакого подсобного персонала у нас нет — все, вплоть до черной работы, придется делать самим, что платить нам ничего не будут, а результат в высокой степени проблематичен: то ли получится, то ли нет. Ведь ни у кого из уважаемых участников, если говорить начистоту, нет необходимого опыта работы в данной области. К тому же мы не собираемся копировать природный каучук. Всякая новая

модификация синтетического каучука не просто воспроизводит те или иные качества естественного продукта, но приносит новый комплекс свойств, которых нет ни у природного вещества, ни у других искусственных каучуков. Неизвестность! Риск! Быть может — провал. Вот что нас ждет.

Уважаемые участники важно кивали головами, чем-то напоминая заговорщиков. Участниками были А.И.Якубчик, ассистент и секретарь шефа, С.Г.Кибиркштис, лаборант, В.П.Краузе и я — аспиранты Лебедева, И.А.Виноградов-Волжинский, ассистент лаборатории химии нефти и угля Ленинградского университета, супруги А.В. и Ф.Н.Вороновы — москвичи, работавшие на опытной станции завода «Богатырь», где работала установка по производству дивинила (бутадиена) методом И.И.Остромысленского. Если первенство в производстве синтетических красителей, лаков и основанных на них лекарственных средств в начале века, бесспорно, принадлежало Германии, то Россия могла по праву гордиться своей химией ненасыщенных углеводородов. Именно на эту отечественную традицию мы имели возможность опереться.

По условиям конкурса, искусственный каучук должен был фабриковаться из своего, отечественного сырья — доступного и недорогого. Речь могла идти о нефти, древесине (скипидар) или сельскохозяйственном сырье (спирт). Наиболее перспективным исходным веществом для получения синтетического каучука считался бутадиен. Другим кандидатом был изопрен, который добывали из скипидара. Выяснилось, однако, что всего производства скипидара в стране не хватит для того, чтобы обеспечить сырьем хотя бы один каучуковый завод. Изопрен отпал.

Оставался бутадиен; но из чего же его добывать? Из нефти или из спирта? Выход дивинила из нефти невелик — от силы пять весовых процентов. Прибавьте к этому трудную и хлопотную технологию, сложную процедуру разделения фракций. Лебедев решил оставить нефть в резерве, а для начала воспользоваться спиртом, который в те времена изготовлялся почти исключительно из картошки. С одного гектара картофельного поля, как показывали расчеты, можно было получить столько же каучука, сколько его дает один гектар тропических каучуконосов.

Конечно, переработкой картофельного крахмала мы не занимались. Лаборатория получала готовый 96-градусный спирт со склада Военно-медицинской академии. Но этим, собственно, и ограничивалось все наше обеспечение. Только молодостью и верой в нашего учителя можно объяснить ту нерассуждающую готовность, с которой мы взялись за выполнение проекта, достаточного для того, чтобы загрузить работой на несколько лет небольшой научно-исследовательский институт.

Нужно было научиться отщеплять от молекулы этилового спирта одновременно частицу воды и атомарный водород. Нужно было сложить из остатков спиртовой молекулы молекулу дивинил. Дивинил нужно было полимеризовать — соединить звенья в цепочку. Наконец, нужно было изучить условия переработки полимера в резину. Легко сказать...

Была одна центральная трудность, от решения которой зависело все остальное: катализатор. Требовалось найти безотказный полифункциональный катализатор, способный одновременно отщеплять от спирта воду и водород. И этот же катализатор должен был срастить осколки, в каждом из которых по два углеродных атома, создав новую молекулу с четырьмя атомами С. Чтобы не повторять известное из специальной литературы, скажу сразу, что Лебедев воспользовался дегидратирующе-дегидрирующим катализатором, который носит теперь его имя. Пары спирта пропускали через трубку с катализатором, помещенную в электрическую печь, и затем охлаждали, причем остатки спирта и тяжелые фракции собирали в колбу, а газ выходил через отводную трубку. Этот газ и был предметом наших вожделений. Он представлял собой в основном смесь водорода, этилена, окиси углерода и дивинила.

Газ пропускали через трубу, забитую коксом и орошаемую скипидаром. Дивинил растворялся в скипидаре; путем отгонки его можно было выделить из скипидара в чистом виде. Задача — добиться, чтобы степень превращения спирта в дивинил была максимальной.

Уже через несколько недель после начала опытов стало ясно, что даже вдвое большего срока не хватит, если работа лаборатории не будет подчинена самому жесткому, прямо-таки военному распорядку. Вот когда пригодился педантизм нашего шефа! Все было расписано по минутам. Начало рабочего дня в 9 утра, конец — в 11 вечера. Выходные дни, праздники — отменяются.

В большом лабораторном зале стояли три печи разной величины, как три медведя в сказке Толстого. Первая печь-малютка, длиной около 20 сантиметров, была предназначена для предварительного испытания различных вариантов катализатора; каждый такой опыт длился час или полтора. Если он был удачен, пробу повторяли во второй печи, которая была раза в три длиннее. Здесь продолжительность опыта составляла два-три часа. Наконец, в третьей, самой большой печи, длиной в полтора метра, реакция шла пять часов. На этом испытание катализатора заканчивалось, и он вводился в основную рабочую установку, которая пропускала за сутки один литр спирта.

Газ, выходивший из печи, нужно было охладить (температура кипения дивинила — минус 4°С). Холодильника у нас не было, да и вообще техника охлаждения была в то время примитивной. Мы рубили лед на Неве, покупали в магазине соль — смесь льда с солью, как известно, способна понизить температуру среды до -21°. В иные дни в лабораторию приходилось натаскивать до полусотни ведер колотого льда.

То и дело перегорала обмотка электропечей. Обмотка — дело довольно деликатное: не так легко поддерживать одинаковый температурный режим по всей длине печи. На Александровском рынке приобретали трубы, проволоку, арматуру. Ведь лабораторию, само собой разумеется, никто не снабжал ни оборудованием, ни подсобными материалами.

Мы трудились уже несколько месяцев, но ничего путного не получалось. Это сейчас я рассказываю как о чем-то само собой разумеющемся, что дивинил выходил из печи в смеси с другими газами, что его нужно было вылавливать с помощью скипидара. Вначале думали, что при температуре -21° он соберется в приемнике. Но в первых крупных опытах с уже, казалось бы, апробированным катализатором выход нужного нам продукта вообще отсутствовал. Дивинил не конденсировался. Пришлось реконструировать установку, присоединить две трубы, орошаемые скипидаром.

Наконец, осенью 1927 года нам удалось получить первые 200 г жидкого дивинила ректификата. Это был день торжества! Мы чувствовали себя как адепты вокруг наставника, добывшего после долгих трудов и бдений вожделенную ал-

химическую тинктуру. Никто из нас до этого никогда не держал в руках и даже не видел настоящий «живой» дивинил. Драгоценный продукт оставили до утра в закупоренной толстостенной посуде. Ночь была холодной; колбу выставили за окно между рамами. Утром приходим — колба пуста. Дивинил улетучился сквозь пробку... Пришлось все начинать сначала. Наученные горьким опытом, мы стали искать другую тару. Кто-то предложил попробовать бутылки из-под лимонада, способные выдерживать давление до 15–18 атмосфер. В такой бутылке можно было и хранить, и полимеризовать наш дивинил.

Главная задача была решена: основной продукт мы добыли. Для поисков оптимального способа полимеризации времени уже не оставалось. Решили использовать метод, описанный в литературе,— с металлическим натрием. Выглядело это так. В бутылку налили дивинил, вогнали в нее натриевую проволоку. Горлышко закупорили пропитанной парафином корковой пробкой, сверху положили трехкопеечную монету, прикрутили ее снаружи толстой проволокой, как в бутылках шампанского. Внутри, вокруг серой натриевой проволочки, постепенно обозначилось что-то вроде красноватого ореола. Дивное фиолетовое существо росло у нас на глазах, похожее на моллюска или на какой-то фантастический морской овощ. Как кочан капусты растет, изнутри раздвигая капустные листья, так и дивинил проникал сквозь слой уже образовавшегося на натриевой проволоке каучука, разрывая его. Надо было как-то назвать этот процесс, и мы окрестили его «капустизацией».

«Капустизация» продолжалась чуть больше недели. К исходу восьмого дня жидкости в сосуде не было. Сквозь полупрозрачную массу просвечивала разлохмаченная натриевая проволока, окутанная фиолетовым ореолом. Бутыль охладили. Открутили наружную проволоку, штопором извлекли пробку. Пришлось сконструировать специальное приспособление — Сергей Васильевич назвал его «абортивным инструментом», — чтобы извлечь нашу добычу, полупрозрачное упругое вещество, немного напоминающее вареный хрящ. Мало-помалу запас СК увеличивался, каждую неделю мы добавляли к нему очередную порцию, как Скупой рыцарь ссыпал в сундук свои монеты...

Не успели оглянуться, уже конец ноября. Декабрь. Нас терзали сомнения. Ведь последнее условие конкурса — отработка технологической схемы для промышленного производства — оставалось невыполненным. Не могло быть и речи о том, чтобы сейчас заниматься еще и этим. Чего доброго, получим от ворот поворот с нашим «диолефином» (девиз, выбранный нами для конкурса). И изнурительный марафонский бег окажется напрасным. С тяжелым сердцем вечером 29 декабря, когда до отхода московского поезда оставалось уже каких-нибудь два часа, мы собирали документы, упаковывали каучук. Ровно два килограмма. Присели перед отъездом. Потом проводили Валю Краузе на вокзал.

Как выяснилось позже, на конкурс прислали пять работ. Группа профессора Б.В.Бызова представила образец синтетического каучука из нефтяного дивинила. Два исследования были посвящены извлечению каучука из растительного сырья. Наконец, какой-то изобретатель-самоучка из Италии прислал кусочек каучукоподобного материала, якобы полученного из изопрена. Три последние работы не удовлетворяли условиям конкурса, и комиссия отвергла их, не рассматривая. Остались лаборатории Лебедева и Бызова. И мы, и они выполнили все условия, кроме одного, поэтому комиссия решила рассмотреть наши работы.

Девятого февраля 1928 года в Ленинград приехали члены конкурсного жюри. Их было четверо: инженер-химик А.А.Иванов, профессор О.А.Зейде, профессор В. П.Кравец и инженер В.П. Сорокин. Председатель жюри профессор А.Е.Чичибабин приехать не смог. Гости обошли лабораторию, долго листали лабораторные журналы, особое внимание уделили, естественно, катализатору. Членам жюри вручили в запечатанном пакете пробу катализатора для последующего анализа. После этого катализатор загрузили в реактор и оставили греться до утра. Назавтра в восемь часов все снова собрались в лаборатории.

Нужно было проверить еще качество спирта — нашего исходного материала. Вкус и запах не вызывали сомнений, но для полной уверенности жюри решило проверить точку кипения. Сто граммов спирта налили в перегонную колбу и начали кипятить на «чижике» — применявшейся в то время бензиновой горелке. Спирт закипел, как положено, при 78 градусах, а затем, ко всеобщему недоумению, столбик ртути в термометре пополз выше — 90^0... 100^0... Вот так номер. Члены жюри переглянулись. Сергей Васильевич Лебедев нервно расхаживал по комнате, глядя в пол и бормоча: «Вредительство!..» Температура в колбе поднялась до 130 градусов, но тут кончился спирт. Я подошел к Сергею Васильевичу и сказал, что перегонка шла на слишком сильном пламени. Пары спирта перегрелись, и термометр дает завышенные показания. Хорошо еще, что колба не взлетела на воздух.

— Вздор! — прорычал. Лебедев.— Перегрев может быть на два-три градуса, не больше...

Все же он разрешил повторить перегонку. Налили новую порцию и стали греть на водяной бане. На этот раз обошлось, спирт кипел в одной точке, и все — экзаменаторы и экзаменуемые — вздохнули с облегчением. Так в анналы нашей лаборатории вошел анекдот о том, как три профессора химии не могли перегнать спирт.

Наконец, дивинил получен и разлит по лимонадным бутылкам; в бутылки добавили натрий, закупорили; лабораторию опечатали. Часы показывали сколько-то минут седьмого, на дворе было еще совсем темно. Контрольный опыт длился 22 часа без перерыва. Комиссия отбыла в Москву. Через восемь дней она возвратилась. С комнаты сняли печать. В бутылках был каучук. Жюри удостоило «диолефин» первого места (результаты группы профессора Бызова уступали нашим) и присудило нам премию. Правда неполную — 25 тысяч рублей вместо 100 тысяч — из-за отсутствия технологической разработки.

Изопреновый каучук: новая технология

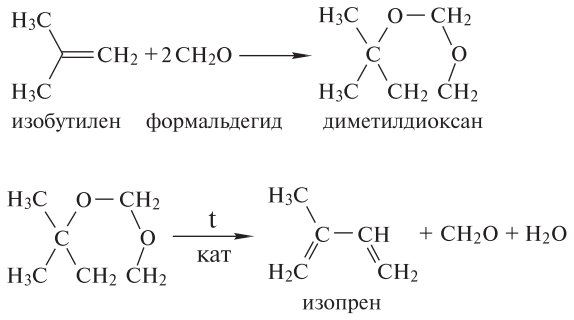
Н.П.Кузнецова

Внедрить новые химические технологии непросто. Ведь, к сожалению, для этого недостаточно провести научные исследования и придумать инженерно-технические решения. Нужно желание что-то поменять к лучшему, нужны люди, способные продвигать эти технологии. Яркий пример — производство изопрена, сырья для производства синтетического каучука.

С тех пор как Христофор Колумб привез в Европу эластичный мяч из «древесной смолы», которую индейцы называли «каучу» — слезы млечного дерева, она стала столь же необходима людям, как глина, металлы и стекло. Но природные запасы чудо-смолы ограниченны, да и распределены по планете неравномерно, что естественным образом ставило одни страны в зависимость от других. Все это можно было бы пережить, если бы в начале XX века не начала бурно развиваться автомобильная промышленность. Шины поглощали четыре пятых всего добываемого каучука, и его катастрофически не хватало. Синтетический аналог каучука стал необходимостью. Советские инженеры решили эту задачу: первый в мире завод бутадиенового каучука был пущен в 1932 году в СССР. Бутадиеновый каучук (сырьем для него служит бутадиен) очень хорош по многим параметрам, но все же не может полностью заменить натуральный.

Вскоре появилась технология получения изопренового каучука. Это было большим шагом вперед — изопреновый каучук гораздо ближе по свойствам к натуральному, чем бутадиеновый. Сегодня существуют и другие разновидности синтетических каучуков: бутандиенстирольные, галобутилкаучуки, акрилатные, силоксановые... Только в России их получают более 1550 тыс. тонн в год, в том числе 408 тыс. тонн изопренового. Все синтетические каучуки немного различаются по свойствам, и потому каждый имеет свою специализацию. Однако изопреновый каучук по эластичности ближе всего к натуральному и считается его наилучшим заменителем. Кстати, из-за дороговизны Россия почти не закупает натуральный каучук (доля импорта всего 9%), а заменяет его изопреновым, который успешно экспортирует.

Выпуск изопренового каучука впервые в мире наладили в СССР в 1964 году. С тех пор основной способ получения изопрена — двустадийная технология из изобутилена и формальдегида. На первой стадии образуется 4,4-диметил-1,3-диоксан (ДМД), а на второй его выделяют и разлагают, возвращая альдегид на первую стадию (рис.1).



1
Классическое получение изопрена

Надо сказать, что процесс, который используют в промышленности более 40 лет не очень эффективен. Дело в том, что на первой стадии вместе с ДМД образуются диоксановые спирты и выход этих побочных продуктов достигает 20–22% от объемов исходного сырья, а вторая стадия (разложение ДМД при 350^{0}С) очень малоэффективна и экологически небезопасна. Поэтому технологи все время пытались найти другие решения.

Неплохой альтернативой стала технология одностадийного синтеза из тех же исходных продуктов, но без стадии выделения и разложения промежуточных продуктов.

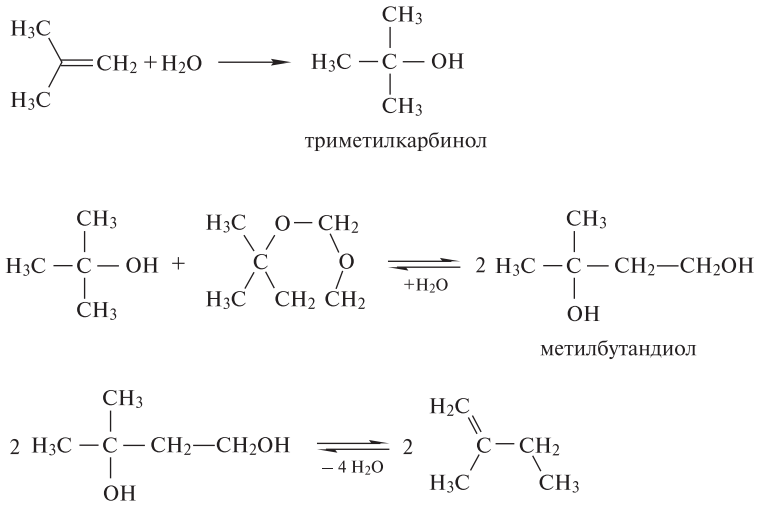
$$\underset{\text{(изобутилен)}}{\text{изо}C_4H_8} + \underset{\text{(формальдегид)}}{CH_2O} = \underset{\text{(изопрен)}}{\text{изо}C_5H_8} + H_2O$$

Именно эту технологию предлагает японская фирма «Курарей». Аналогичные технологии разрабатывают и у нас — на НПП «Ярсинтез».

Одностадийная технология требует меньше энергозатрат (ведь ДМД больше не надо разлагать), но существенного повышения селективности так и не происходит. Кроме того, этот способ требует достаточно сложной конструкции реактора, работающего в агрессивной среде, при температуре около 200°С и повышенном давлении. Поэтому поиски более совершенной технологии продолжались.

В Санкт-Петербурге под руководством доктора технических наук А.С.Дыкмана (ОАО «ВНИИНефтехим», ООО «Еврохим-СПб-Т») создали новую жидкофазную технологию синтеза изопрена. Исходным сырьем служат формальдегид или ДМД и триметилкарбинол (ТМК). В чем же новизна? При повышенной температуре (больше 150^{0}С) триметилкарбинол легко дегидратируется, и в результате образуется изобутилен с высокой концентрацией в реакционной среде (рис.2).

При таких условиях изобутилен успевает прореагировать с основной частью ДМД, не вступая во взаимодействие с продуктами реакции, —



2
Новый способ получения изопрена

поэтому и мало побочных продуктов. Так получается очень чистый изопрен практически без отходов — то, чего не достигли технологии предшествующих поколений. Еще одно преимущество в том, что требования к сырью весьма невысокие — можно использовать изобутиленсодержащую фракцию. Изопрен по новой технологии можно получать на установке, до этого работавшей по старому диоксановому методу, с некоторой ее реконструкцией. При этом производительность установки увеличивается в два раза.

Как мы уже упоминали в начале статьи, новую технологию недостаточно придумать. Многие неплохие идеи до сих пор ждут своего часа. Технологию производства изопрена удалось реализовать в 2006 году на ОАО «Нижнекамскнефтехиме» благодаря генеральному директору доктору экономических наук В.М.Бусыгину и главному инженеру кандидату технических наук Х.Х.Гильманову. Задача была действительно непростой. Ведь проблема не только в том, что собственных новых нефтехимических технологий у нас мало. За последние 20 лет практически ликвидированы отраслевые институты и опытные заводы, поэтому производственники сегодня должны браться за внедрение без длительных опытно-промышленных испытаний на пилотных установках. Риск неудачи при таком сценарии очень велик, поэтому можно сказать, что руководство комбината и его технические специалисты проявили решительность и смелость, когда взялись за это дело.

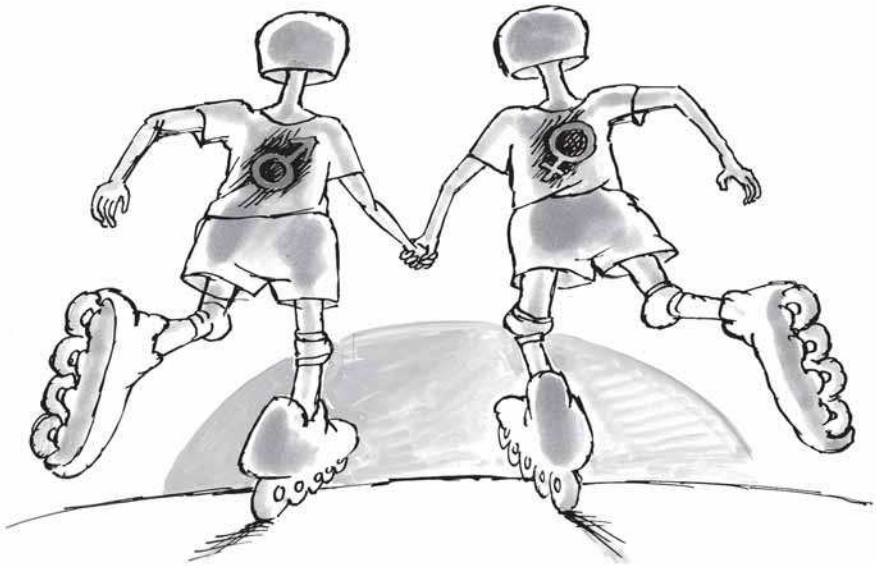
Сегодня благодаря новому жидкофазному процессу производительность завода по изопрену увеличилась почти в два раза. Снизилось содержание микропримесей в изопрене — поэтому на стадии полимеризации расходуется на 10% меньше катализатора. В три раза сократился выброс сточных вод и в десять раз — вредных газообразных веществ.

Соответственно улучшились показатели по сырью и энергозатратам. Если учесть, что ОАО «Нижнекамскнефтехим» выпускает практически половину всего производимого в России изопренового каучука, то масштабы экономии становятся яснее. Ожидаемый срок окупаемости капиталовложений — около двух лет, а годовой экономический эффект работы установки составляет более миллиарда рублей.

О подписке

Напоминаем, что на наш журнал с любого номера можно подписаться в редакции. Стоимость подписки с доставкой по РФ — 600 рублей за полгода (при получении в редакции — 480 рублей).

Подписку можно оплатить и электронными Яндекс-деньгами через киоск: www.hij.ru/kiosk.shtml.



Подписаться можно также на любой почте: каталоги «Роспечать», индексы 72231 и 72232; «АРЗИ» (Пресса России), индексы 88763 и 88764; «МАП» (Почта России), индексы 99644 и 99645. Кроме того, обращайтесь в агентства «Урал-пресс», uralpress.ur.ru; «Информнаука» (495) 127-91-47, www.infomnauka.su; «Артос-Гал», (495) 981-03-24 и другие.