

## ХЛОРОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК: ПРИМЕНЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ

**Ю.А.Треггер<sup>1</sup>, К.А. Морозов<sup>1,2,@</sup>, Г.С. Дасаева<sup>1</sup>, А.К. Фролкова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва 119571, Россия

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

@ Автор для переписки, e-mail: kamorozov@mitht.ru

Полихлоропрен имеет широкое применение в качестве каучука специального назначения в таких отраслях, как автомобилестроение, строительство, текстильная промышленность. Хлоропреновый каучук занимает значительную долю на рынке эластомеров благодаря своим свойствам. В последние годы ожидается постепенный рост спроса на хлоропреновые каучуки. Наиболее ярко эта тенденция просматривается в регионах с развитой автомобильной промышленностью. Мировые лидеры в производстве хлоропреновых каучуков и латексов демонстрируют свою заинтересованность в увеличении производственных мощностей. В России хлоропреновый каучук не производится, спрос полностью удовлетворяется за счет импорта.

В данной работе рассмотрены и проанализированы существующие в мировой практике основные промышленные способы получения хлоропрена-мономера, базирующиеся на различном исходном сырье: ацетилене и бутадиене-1,3. Приведены достоинства и недостатки каждого из указанных способов получения хлоропрена-мономера. Предложены технические решения по усовершенствованию технологии получения хлоропрена-мономера для стадий хлорирования бутадиена-1,3 и дегидрохлорирования 3,4-дихлорбутена-1 в колонном аппарате. Описан усовершенствованный процесс получения хлоропренового каучука из бутадиена-1,3. Разработка современной технологии производства хлоропренового каучука на базе отечественного сырья позволит получать целевой продукт высокого качества, что приведет к исключению его импорта.

**Ключевые слова:** хлоропрен-мономер, ацетилен, бутадиен-1,3, винилацетилен, дихлорбутены, жидкофазное хлорирование, дегидрохлорирование, эмульсионная полимеризация, хлоропреновый каучук, латекс.

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-26-38

## CHLOROPRENE RUBBER: APPLICATION AND PRODUCTION

**Yu.A. Treger<sup>1</sup>, K.A. Morozov<sup>1,2,@</sup>, G.S. Dasaeva<sup>1</sup>, A.K. Frolova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Scientific Research Engineering Center "Sintez", Moscow 119571, Russia

<sup>2</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@ Corresponding author e-mail: kamorozov@mitht.ru

Polychloroprene is widely used as a special-purpose rubber in such industries as automotive, construction, textile industry. Chloroprene rubber takes a significant share in the market of elastomers due to its properties. In recent years, a gradual increase in demand for chloroprene rubbers is expected. This trend is most clearly seen in regions with a developed automotive industry. World leaders in the production of chloroprene rubbers and latex demonstrate their interest in increasing production capacity. In Russia, chloroprene rubber is not produced, the demand is completely met by import. In

this paper, the main industrial methods for the production of chloroprene monomer, based on various feedstocks: acetylene and butadiene-1,3, exist in the world practice. Advantages and disadvantages of each of the above methods for producing chloroprene monomer are given. Technical solutions for the improvement of the chloroprene-monomer preparation technology for the steps of chlorination of butadiene-1,3 and dehydrochlorination of 3,4-dichlorobutene-1 in a column apparatus are proposed. An improved process for the preparation of chloroprene rubber from butadiene-1,3 is described. The development of a modern technology for the production of chloroprene rubber based on domestic raw materials will make it possible to obtain a high-quality target product, which will lead to the exclusion of its imports.

**Keywords:** chloroprene-monomer, acetylene, butadiene-1,3, vinylacetylene, dichlorobutenes, liquid-phase chlorination, dehydrochlorination, emulsion polymerization, chloroprene rubber, latex.

Хлоропреновые каучуки относятся к синтетическим каучукам специального назначения благодаря комплексу специфических свойств, обусловленных присутствием в их макромолекулах атомов хлора. Они характеризуются устойчивостью к растворителям и маслам, стойкостью к озону, солнечному свету, погодным воздействиям, старению. Хлоропреновые каучуки отличаются хорошими механическими свойствами: высокой прочностью на растяжение, упругостью. Они пригодны для эксплуатации при температурах от  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , кратковременно до  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  (специальные марки: от  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , кратковременно до  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Хлоропреновые каучуки огнестойки, не поддерживают горения. Газопроницаемость резин из хлоропреновых каучуков ниже, чем резин из неполярных изопреновых, бутадиеновых каучуков.

Хлоропреновые каучуки играют важную роль в мировой экономике. Ключевыми областями применения являются автомобилестроение, текстильная и

химическая промышленность, строительство и потребительские товары.

Основная часть хлоропренового каучука идет на производство резинотехнических изделий, главным образом трансмиссионных и конвейерных лент, ремней, рукавов, а также деталей, эксплуатируемых в контакте с агрессивными средами: уплотнителей, шлангов, прорезиненных тканей, защитных покрытий, оболочек проводов и кабелей. Значительное промышленное значение имеют клеи на основе хлоропренового каучука и хлоропреновые латексы.

Рынок хлоропренового каучука оценивается как устойчивый. Ожидается, что сегмент применения модифицированных клеев на рынке хлоропренового каучука будет охватывать основную долю общего спроса из-за увеличения потребления в строительстве и автомобильной промышленности. Производство промышленных резиновых изделий, включая прокладки, ремни и шланги, являются самым быстрорастущим сегментом в результате роста обрабатывающей промышленности во всем мире.

**Таблица 1.** Мировой спрос на хлоропреновый каучук по регионам (в тыс. тонн) и ожидаемые темпы роста<sup>1</sup>

Район	2000	2005	2010	2014	2020*	2025*	2030*	2040*	Совокупный средний темп роста (CAGR), %
Азия	122	146	167	163	178	197	215	245	1.6
Северная Америка	63	59	64	66	68	69	70	72	0.3
Западная Европа	63	74	80	80	83	86	87	90	0.5
Восточная Европа	9	13	11	10	12	14	17	21	2.9
Южная Америка	16	14	16	18	20	22	24	27	1.7
Ближний Восток / Африка	7	10	11	7	8	9	10	11	1.7
<b>Всего:</b>	<b>280</b>	<b>317</b>	<b>350</b>	<b>344</b>	<b>370</b>	<b>397</b>	<b>423</b>	<b>466</b>	<b>1.2</b>

\* прогноз

В долгосрочной перспективе спрос на хлоропреновый каучук, вероятно, вырастет приблизительно на 1.2% в год, с объемами потребления, увеличивающимися с 344 тыс. тонн в 2014 г. до приблизительно 423 тыс. тонн в 2030 г. (табл. 1). Северная Америка и Западная Европа, где рынки уже насыщены, по-

димо, вырастут незначительно: 0.3–0.5%. По мере увеличения спроса в автомобильной промышленности и на клеевую продукцию производство полихлоропреновых продуктов конечного использования переместится в более дешевые производственные регионы. В прогнозируемый период (2015–2040 гг.)

<sup>1</sup>Assessment of Technical and Financial Viability of Nairit Chemical Plant Operation. Jacobs Consulting Ltd., 2015. 205 p.

спрос на хлоропреновые каучуки в Азии, а также в регионе Ближний Восток/Африка, как ожидают, вырастет на 1.7%. Расширение деятельности в области инфраструктуры, главным образом в Индии и Китае, увеличение автомобильного сектора в Индии, Китае, Малайзии, Таиланде будет стимулировать рост региональных рынков.

Мировая мощность производства хлоропреновых каучуков снизилась. В 2014 г. мировая мощность производства хлоропреновых каучуков составляла 400 тыс. тонн (табл. 2). В 2000–2014 гг. наблюдалось сокращение/закрытие основных производств в Северной Америке и Западной Европе. Американские компании-производители хлоропренового каучука DuPont и Dow объединились, и на паритетных нача-

лах была создана компания DuPont Dow Elastomers. В 2015 г. состоялась продажа подразделения Неопрена (полихлоропрена) японской компании Denka Performance Elastomer, которая представляет собой совместное предприятие, на 70% контролируемое японской фирмой Denki Kagaku Kogyo KK, остальные активы принадлежат Mitsui & Co. Немецкая компания Lanxess, располагающая мощностью производства 83 000 тонн в год, включая хлоропреновый каучук и латекс, является единственным производителем продукта в Западной Европе. Завод по производству хлоропренового каучука мощностью 43 000 тонн в год, принадлежащий французской компании Enichem, из-за ухудшающихся экономических условий был закрыт в 2005 году.

**Таблица 2.** Мощности производства полихлоропреновых каучуков по странам<sup>1</sup>

Компания	Страна	Мощность производства в 2014 г., тыс. т/год	Доля в мировом производстве, %
“Lanxess”	Германия	83	21
“Denki Kagaku Kogyo K.K” (Denka) / “Mitsui JV USA”	Япония / США	175	38
“Tosoh Corporation”	Япония	34	9
“Showa Denko”	Япония	23	6
“Shanxi Synthetic Rubber Group Co Ltd.” / “Nairit”	Китай / Армения	50	10
“Chongqing Changshou Chemical Co., Ltd.”	Китай	30	8
Китайские компании	Китай	5	1
<b>Всего:</b>		<b>400</b>	<b>100</b>

В своем пресс-релизе<sup>2</sup> компания Arlanxeo (дочерняя структура компании Lanxess) сообщила о намерении расширить производство на 70 тыс. тонн в год на территории своего завода в Дормагене (Германия) к концу 2019 года, что свидетельствует о развитии рынка и востребованности продукта.

В то же время новые мощности были освоены в Китае и расширены существующие производства в Японии. Япония является доминантным производителем хлоропреновых каучуков, ей принадлежит 60% мирового рынка, в производстве хлоропреновых латексов лидирует Германия<sup>3,4</sup>.

Северная Америка является нетто-импортером после закрытия своих заводов. Западная Европа является нетто-экспортером, поскольку из-за насыщенности рынка в регионе спрос упал. Ближний Восток, Африка и Южная Америка в настоящее время не имеют своих мощностей производства хлоропренового каучука и, следовательно, являются нетто-импортерами этого продукта. Отсутствие производства

хлоропренового каучука в Восточной Европе из-за закрытия завода «Наирит» в Армении привело к тому, что этот регион стал исключительно импортером.

НПО «Наирит» (Армения) являлось монопольным производителем хлоропренового каучука на территории СССР. Получение хлоропрена-мономера было освоено обоими известными способами – на основе ацетилена и бутадиена. Эмульсионный хлоропреновый каучук выпускался под торговым названием «наирит». В 1980 г. был осуществлен пуск производства хлоропрена из бутадиена. До конца 1980-х годов продукция завода занимала около 10-12% мирового рынка синтетического каучука. В 2006 г. 90% акций компании «Наирит» были проданы британскому консорциуму Rhainville Property Ltd. Предприятие «Наирит», выпускающее синтетический каучук, несколько раз закрывалось и в 2014 г. полностью прекратило работу.

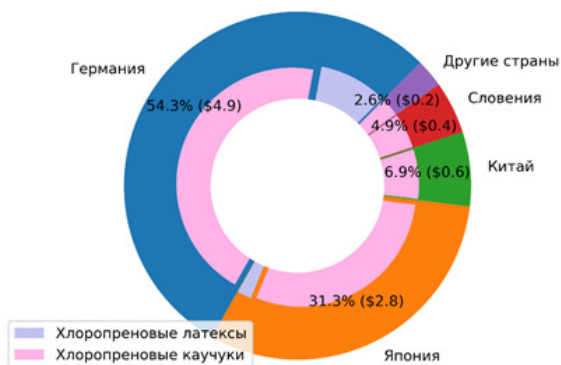
В Российской Федерации хлоропреновый каучук не производится. Весь спрос отечественной промыш-

<sup>2</sup>Press Release Arlanxeo Holding B.V. от 22 января 2018 г. [Электронный ресурс] Режим доступа <http://arlanxeo.com/en/media/press-releases/arl-arlanxeo-to-expand-production-capacities-for-chloroprene-rubber/>

<sup>3</sup>The Observatory of Economic Complexity of MIT Media Lab – Chloroprene (chlorobutadiene) rubber (CR) except latex 2018 [Электронный ресурс] Режим доступа <https://atlas.media.mit.edu/en/profile/hs92/400249/>

<sup>4</sup>The Observatory of Economic Complexity of MIT Media Lab – Chloroprene (chlorobutadiene) rubber (CR) latex 2018 [Электронный ресурс] Режим доступа <https://atlas.media.mit.edu/en/profile/hs92/400241/>

ленности удовлетворяется за счет импорта хлоропренового каучука (рис. 1). Более половины импортных поставок этого продукта в Россию приходилось на предприятие «Наирит» до его закрытия. В настоящее время основными поставщиками хлоропренового каучука в России являются Германия и Япония.



**Рис. 1.** Структура импорта в Россию хлоропреновых полимеров по странам-поставщикам в 2016 году, % (млн. \$)<sup>3,4</sup>.

По имеющимся данным объем потребления хлоропренового каучука в России оценивается на уровне 3-4 тыс. тонн<sup>5</sup>. Отмечен рост потребления хлоропренового каучука в период с 2015 по 2016 год на 7.1%.

В России хлоропреновый каучук применяется для получения резиновых смесей, характеризующихся повышенной адгезией к металлу. Они широко используются как для гражданских целей, так и в оборонной промышленности. На основе хлоропренового каучука производят контактные универсальные клеевые композиции, применяемые для склеивания различных материалов (резин, металлов, стекла, керамики, дерева, тканей и пр.).

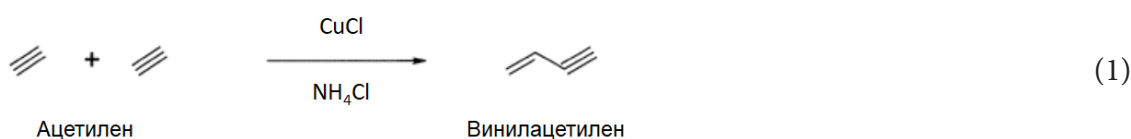
Существующие в РФ производства резинотехнических изделий, композиционных материалов и волокон,

клеев базируются на импортном хлоропреновом каучуке и латексе. Разработка современной технологии производства хлоропренового каучука из отечественного сырья – бутадиена и хлора предполагает последовательное превращение исходного сырья в целевые продукты, сферы использования которых характеризуются высокой технической и социальной эффективностью. Отсутствие отечественного производства хлоропреновых каучуков является сдерживающим фактором при расширении производства полихлоропреновой продукции, потребность в которой на российском рынке стабильно растет. Создание отечественного производства хлоропреновых каучуков позволит обеспечить импортозамещение исходного сырья для получения продуктов конечного использования на их основе. Это приведет к увеличению объемов производства и расширению ассортимента выпускаемой продукции, а также к исключению критической зависимости от внешних поставок аналогичного материала и надежно обеспечит выполнение госзаказов по разработке новых производств современных синтетических каучуков.

Основным промышленным способом получения хлоропреновых каучуков является эмульсионная полимеризация хлоропрена-мономера. Промышленное производство хлоропрена-мономера базируется на применении в качестве исходного сырья ацетилена или бутадиена.

Синтез хлоропрена-мономера на основе ацетилена осуществляется в две стадии: первая стадия – получение винилацетилена каталитической димеризацией ацетилена, вторая – гидрохлорирование винилацетилена с получением хлоропрена [1].

Процесс димеризации ацетилена – реакция (1), проводится при небольшом избыточном давлении (0.15 МПа) и температуре 65–85 °С в присутствии катализатора – раствор хлоридов меди(I) и аммония в соляной кислоте – в реакторе барботажного типа.



Ацетилен, используемый в качестве исходного сырья, в зависимости от способа получения, должен отвечать следующим требованиям (табл. 3).

Содержание в исходном ацетилене кислорода, который может образовывать взрывчатые пероксидные соединения, имеет особое значение для безопасного ведения процесса димеризации. Для предотвращения образования пероксидов часто добавляют ингибиторы: полифенолы, гидрохинон, ароматические амины.

Большое влияние на процесс димеризации ацетилена имеют активность катализатора, температура, время контакта, чистота ацетилена и кислотность среды.

Степень конверсии ацетилена поддерживается на уровне 25%. Селективность образования винилацетилена составляет 83-85%. Кроме винилацетилена, получается ряд побочных продуктов: дивинилацетилен, ацетальдегид, диацетилен, винилхлорид, метилвинилкетон, хлоропрен, а также продукты полимеризации и гидратации ацетилена.

<sup>5</sup>В центре внимания – хлоропреновый каучук. 2007 г. [Электронный ресурс] Режим доступа [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=2520](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=2520).

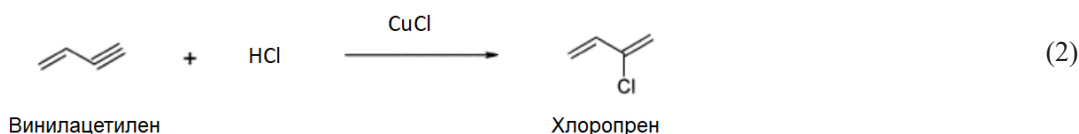


**Таблица 3.** Качественные показатели ацетилена, получаемого различными способами

Компоненты	Массовый состав ацетилена, полученного, %	
	пиролизом метана	из карбида кальция
Ацетилен, не менее	99.55	99.9
Примеси, не более:		
Фосфоросодержащие соединения	-	20 мг/м <sup>3</sup>
Кислород	0.005	0.005
Диацетилен	0.003	-
Высшие гомологи ацетилена	0.27	-

Непрореагировавший ацетилен, выделенный из газовой смеси, полученной в процессе димеризации ацетилена, возвращают снова в цикл димеризации. Использование в процессе димеризации возвратного ацетилена, содержащего продукты его димеризации, приводит к образованию смолистых соединений, что отрицательно влияет на активность катализатора.

Выделенный из реакционной газовой смеси методом конденсации винилацетилен направляется на ректификацию. Винилацетилен-ректификат содержит не менее 99.9% основного компонента и до 0.01% ацетальдегида.



Кроме основной реакции получения хлоропрена, протекают и побочные реакции: гидрохлорирование хлоропрена до 1,3-дихлорбутена-2 и гидратация винилацетилена до метилвинилкетона. Образование дихлорбутена особенно нежелательно. При увеличении скорости подачи винилацетилена через катализатор выход дихлорбутена уменьшается.

Конверсия винилацетилена при гидрохлорировании 15–25%, выход хлоропрена на прореагировавший винилацетилен достигает 90–96%. Выход основного побочного продукта – дихлорбутена составляет 3–4%.

Выделенный непрореагировавший винилацетилен из смеси продуктов реакции в жидком виде возвращается в реактор. Хлоропрен, ацетальдегид и винилхлорид, содержащиеся в качестве примесей в возвратном винилацетилена, в условиях процесса гидрохлорирования превращаются в смолистые соединения. Образование и накопление последних в растворе катализатора снижает его активность. Для предотвращения образования взрывоопасных ацетиленидов меди в линию поступления винилацетилена подается соляная кислота.

Выделение чистого хлоропрена осуществляется последовательной ректификацией под вакуумом. Для предупреждения полимеризации хлоропрена при-

Процесс гидрохлорирования винилацетилена с получением хлоропрена – реакция (2), проводят в присутствии катализатора – водного солянокислого раствора хлоридов меди(I) и железа(II) при температуре 40–50 °С, избыточном давлении 0.02 МПа в адиабатических условиях. Отвод теплоты реакции и теплоты растворения хлористого водорода в растворе катализатора осуществляется за счет испарения продуктов реакции и уносимых ими паров воды. Для увеличения растворимости CuCl применяется хлорид аммония или солянокислый метиламин. Активность катализатора обусловлена концентрацией хлорида меди.

меняют ингибиторы. Осушенный хлоропрен-ректификат содержит 99.9% хлоропрена, 0.02% винилацетилена, 0.05% дихлорбутенов, остальное – ацетальдегид и винилхлорид.

Винил- и дивинилацетилены оказывают негативное влияние на свойства хлоропренового каучука, вызывая структурирование полимера. Содержание примесей в хлоропрене, синтезированном из ацетилена, строго регламентируется и контролируется (табл. 4).

**Таблица 4.** Состав хлоропрен-мономера, % масс.

Хлоропрен, не менее	99.8
Примеси, не более:	
Винилацетилен	0.1
Ацетальдегид + метилвинилкетон	0.1
Дихлорбутены	0.2
Дивинилацетилен	0.05
Влага	0.01
Кислотность (в расчете на HCl)	0.015
Полимеры	следы

Производство хлоропрена из ацетилена связано с трудностями из-за сильной коррозии на обеих стадиях, взрывоопасности ацетилена, диацетилена, винил- и дивинилацетиленов.

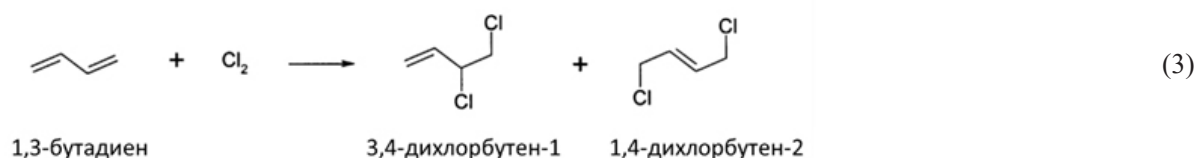
За прошедшее время способ получения хлоропрена-мономера на основе ацетилен был существенно усовершенствован, что позволило улучшить технико-экономические показатели, но значительно снижения капиталовложений достигнуто не было. Варьирование цен на ацетилен и на бутадиен позволило последнему вытеснить ацетилен в качестве исходного сырья в большинстве стран-производителей.

В мировой практике производство **хлоропрена-мономера из бутадиена** осуществляется по технологиям различных фирм. Разработкой способов производства хлоропрена-мономера занимались такие фирмы, как “DuPont” (США) [2], “Bayer AG” (Германия), “Toyo Soda” (Япония), “Denki Kagaku Kogyo” (Япония), “Distillers Co.” (Великобритания). Все разработанные технологии базируются на трех-

стадийном процессе получения хлоропрена-мономера: жидкофазное или парофазное хлорирование бутадиена с получением смеси 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ) и 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ); каталитическая изомеризация 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен и дегидрохлорирование каустической содой 3,4-дихлор-1-бутена до хлоропрена. Отличия разработанных технологий заключаются в условиях и способах проведения отдельных стадий, сведения о которых весьма разрознены.

3,4-Дихлорбутен-1 из бутадиена можно получить тремя способами: газофазным хлорированием, жидкофазным хлорированием в среде растворителя и жидкофазным хлорированием в среде бутадиена.

При этом протекает следующая целевая химическая реакция:



Данная реакция является экзотермической, ее тепловой эффект составляет 39 ккал/моль. Помимо основной реакции, протекают также побочные, приводящие к образованию: 1,2-дихлорбутана, 2,3,4-трихлорбутена-1, 1,1-дихлорбутена-2, 1,2,4-трихлорбутана-1, 1,2,3,4-тетрахлорбутана и др.

Процесс хлорирования бутадиена-1,3 осуществляют в паровой фазе при температуре 290–310 °С, давлении 0.1–0.7 МПа. Содержание кислорода и влаги (<0.01%) в исходном сырье: бутадиене и хлоре строго ограничивается. Бутадиен подается по отношению к хлору в большом избытке [3]. Мольное отношение Cl<sub>2</sub> к бутадиену колеблется от 1:5 до 1:50. Избыток бутадиена после выделения возвращают в хлоратор вместе со свежим бутадиеном. Конверсия бутадиена составляет 10–25%. Соотношение получаемых 3,4-дихлор-1-бутена и 1,4-дихлор-2-бутена приблизительно равно 0.7. Общий выход дихлорбутенов составляет 80–90% от прореагировавшего бутадиена. Побочные продукты на первой стадии включают соляную кислоту, 1-хлор-1,3-бутадиен, трихлорбутены и тетрахлорбутаны, димер бутадиена и продукты с более высокой температурой кипения. Смесь полученных дихлорбутенов, отделенная от непрореагировавшего бутадиена, хлористого водорода, направляется на стадию изомеризации.

Жидкофазное хлорирование бутадиена-1,3 осуществляется при температуре от -10 °С до 60 °С при атмосферном давлении в среде растворителя в присутствии катализатора – четвертичных хлоридов аммония, фосфония, сульфония. Процесс проводят в адиабатических условиях. Мольное соотношение по-

даваемых бутадиена и хлора (1–3):1. В качестве растворителя используются пергалогенированные алифатические углеводороды [4]; раствор бензонитрила, содержащий хлорид меди [5]; бутан, пентан или фторированные углеводороды [6, 7]; четыреххлористый углерод, содержащий диметилформамид [8]; хлористый этил [9], насыщенные углеводороды и трихлорэтилен [10], насыщенные углеводороды, имеющие 4–7 атомов углерода [11]. Предложен способ жидкофазного хлорирования бутадиена в среде самого реагента – бутадиене-1,3 [12–14]. Растворитель берется в количестве 4–8 молей на 1 моль бутадиена. После отделения непрореагировавший бутадиен и растворитель возвращаются в реактор. Суммарный выход дихлорбутенов достигает 98%, соотношение полученных 3,4-ДХБ и 1,4-ДХБ изменяется от 1.0 до 4.9.

Процесс парофазного хлорирования бутадиена в отличие от хлорирования в жидкой фазе проводится при высоких температурах в реакторах адиабатического или трубчатого типа с использованием большого избытка бутадиена. Взятый в большом избытке бутадиен играет роль теплоносителя, снимая тепло экзотермической реакции (~167.47 кДж/моль), а также ограничивает образование полихлорированных продуктов. Относительно низкая конверсия бутадиена за один проход приводит к рециркуляции огромного количества бутадиена, что в случае жидкофазного хлорирования не требуется. Хлорирование в паровой фазе в отличие от жидкофазного хлорирования характеризуется образованием повышенного количества нежелательных побочных продуктов,

таких как хлористый водород, полихлорбутаны, а также смолообразные соединения. Содержание полихлорбутанов колеблется в интервале от 5 до 10%. Смолообразные соединения накапливаются в реакторе парофазного хлорирования и под действием высокой температуры подвергаются коксованию с отщеплением хлористого водорода. В процессе жидкофазного хлорирования, осуществляемого при низких температурах, коксообразования не наблюдается. Селективность образования дихлорбутенов и соотношение 3,4-ДХБ/1,4-ДХБ при проведении жидкофазного хлорирования выше по сравнению с хлорированием бутадиена в газовой фазе.

Целесообразность использования жидкофазного или парофазного способа хлорирования бутадиена определяется соотношением двух основных факторов. Первый – величина эксплуатационных затрат и капиталовложений в оборудование, пред-

назначенное для выделения и возврата растворителя в случае жидкофазного хлорирования и бутадиена в случае хлорирования в паровой фазе. Следует также учитывать расходы на очистку хлоратора от кокса в случае хлорирования в паровой фазе. Вторым фактором – возможность интенсификации (увеличение съема дихлорбутенов с реакционного объема) процесса хлорирования, повышения выхода (избирательность образования) целевого 3,4-ДХБ в зависимости от условий проведения процесса хлорирования бутадиена.

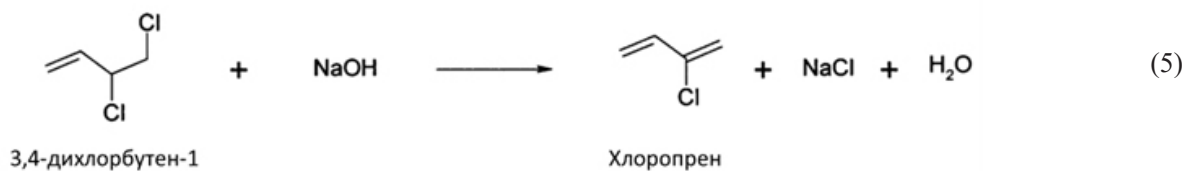
Как при хлорировании в паровой фазе, так и при жидкофазном хлорировании отмечается невысокая избирательность образования 3,4-дихлор-1-бутена, что делает необходимым проведение стадии изомеризации побочного 1,4-дихлор-2-бутена (реакция 4) с получением дополнительного количества целевого продукта [15].



Процесс изомеризации осуществляется в жидкой фазе при температуре 60–120 °С и давлении 55–65 кПа в присутствии катализатора – солей меди (хлорид, нафтенат). Реакционная смесь в реакторе изомеризации постоянно циркулирует, а из верха реактора в паровой фазе непрерывно отводится смесь, обогащенная 3,4-дихлор-1-бутеном. Непрореагировавший 1,4-дихлор-2-бутен, температура кипения которого выше, чем у 3,4-дихлор-1-бутена, отделяется методом ректификации и возвращается в реактор изомеризации. 3,4-Дихлор-1-бутен направляется на стадию дегидрохлорирования. Селективность процесса составляет 95–98%.

3,4-Дихлор-1-бутен подвергают дегидрохлорированию водным раствором едкого натра в при-

сутствии ингибиторов (окись азота в смеси с обескислороженным азотом, *N*-нитрозодифениламин и сульфид натрия) [16–18]. Реакцию (5) проводят при температуре 40–90 °С и давлении 0.25 МПа в проточном реакторе с мешалкой [19, 20]. В реактор дегидрохлорирования подается острый пар для поддержания температуры, а также для испарения образующегося хлоропрена. Из верхней части реактора вместе с парами непрореагировавшего 3,4-дихлорбутена-1 хлоропрен поступает в ректификационную колонну для отделения 3,4-дихлорбутена-1, который затем возвращается в реактор дегидрохлорирования. В качестве побочного продукта образуется 1-хлор-1,3-бутадиен ( $\alpha$ -хлоропрен). Выход хлоропрена составляет 90–95%.



Хлоропрен-сырец, выделенный со стадии дегидрохлорирования, направляется на очистку методом ректификации при пониженном давлении от следующих примесей: 1-хлор-1,3-бутадиена, ацетальдегида, 1-хлор-1,3-бутадиена. Для предотвращения полимеризации хлоропрена при ректификации добавляются ингибиторы.

Целевое значение чистоты хлоропрена – 99.9%. Хлоропрен, полученный из бутадиена, не содержит

таких вредных примесей, как винил- и дивинилацетилены, метилвинилкетон.

Технология процесса получения хлоропрена-мономера действовавшего на Ереванском ПО «Наирит» производства включала три стадии:

- газофазное хлорирование бутадиена с образованием смеси изомеров 3,4-дихлорбутена (35–40%) и 1,4-дихлорбутена (60–65%);

- изомеризация 1,4-дихлорбутена в 3,4-дихлорбутен в жидкой фазе в присутствии катализатора нафтенага меди;  
- жидкофазное дегидрохлорирование 3,4-дихлорбутена гидрооксидом натрия с получением хлоропрена-мономера.

Хлоропрен-мономер направлялся на эмульсионную полимеризацию с получением хлоропренового каучука.

К недостаткам указанной технологии следует отнести:  
- применение парофазного термического (~260 °С) метода хлорирования, характеризующегося низким соотношением 3,4-ДХБ к 1,4-ДХБ, повышенным образованием побочных продуктов и даже сажи, а также значительными энергозатратами для рециклирования большого количества возвратного бутадиена.

- достаточно сложное аппаратное оформление стадии дегидрохлорирования 3,4-дихлорбутена с использованием бутилцеллозоля.

За последние годы были проведены научно-исследовательские работы по разработке технических решений, направленных на усовершенствование технологии получения хлоропрена-мономера.

Результаты исследовательских работ позволяют внести принципиальные изменения в технологию действовавшего на Ереванском ПО «Наирит» производства хлоропрена-мономера. Изменения касаются всех стадий процесса, но в первую очередь хлорирования и дегидрохлорирования.

Разработанный реакционный узел жидкофазного хлорирования бутадиена позволяет упростить и интенсифицировать процесс хлорирования (увеличение сьема 3,4-дихлорбутена с реакционного объема в 3–5 раз), повысить выход (избирательность образования) целевого 3,4-ДХБ с 30–35 до 60–80% по сравнению с парофазным процессом (табл. 5).

Таблица 5. Основные показатели процессов хлорирования бутадиена

Показатели	Способ проведения процесса хлорирования	
	Парофазный	Жидкофазный
Конверсия 1,3-бутадиена, %	20–30	70–90
Селективность образования 3,4-ДХБ, %	30–35	60–80
Отношение получаемых 3,4-ДХБ и 1,4-ДХБ	0.7	2-3
Соотношение бутадиен/хлор (мольное)	(3–5) : 1	(1.1–1.4):1
Съем 3,4-ДХБ, г/л ч	80–90	200–500

Усовершенствование реакционного узла щелочного дегидрохлорирования 3,4 дихлорбутена заключается в совмещении процессов дегидрохлорирования и ректификации в одном аппарате, что в значительной степени упростит аппаратное оформление этой стадии. В

пользу изучения данного решения говорят работы [21, 22]. Проведение процесса дегидрохлорирования в присутствии катализаторов межфазного переноса позволяет не только ускорить реакцию, но и резко повысить избирательность образования хлоропрена (табл. 6).

Таблица 6. Показатели процесса щелочного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ

Показатели	Существующая технология	По данным патента [21]	Предлагаемая технология
Температура, °С	70–100	80	100
Съем хлоропрена, кг с м <sup>3</sup> в час	110–120	300–400	300–500
Выход побочных продуктов (спирты, эфиры), %	3–5	2–3	1–2

Предлагаемый процесс получения хлоропрена-мономера из бутадиена-1,3 осуществляется непрерывным способом и состоит из следующих основных стадий (рис. 2):

- хлорирование бутадиена;  
- изомеризация 1,4-дихлорбутена в 3,4-дихлорбутен;  
- дегидрохлорирование 3,4-дихлорбутена.

Осушенные (Н<sub>2</sub>О – 0.01%) хлор и бутадиен-1,3 в виде раствора подаются через специальное смесительное устройство в реактор жидкофазного хлорирования (1). Реактор-хлоратор представляет собой проточный аппарат колонного типа. В реактор подается раствор катализатора (четвертичные соли

аммония). Каталитическое хлорирование бутадиена проводят при температуре 30–50 °С, количество катализатора – 0.003% масс. Бутадиен-1,3 берется в избытке, чтобы исключить нежелательные побочные реакции. Мольное соотношение бутадиен/хлор варьируется от 1.2 до 1.4. Конверсия бутадиена составляет примерно 90% при полной конверсии хлора. Селективность образования дихлорбутенов около 97%. Соотношение 3,4/1,4-дихлорбутенов колеблется от 2 до 3.

Образующаяся в результате хлорирования паро-газовая смесь содержит в основном непрореагировавший бутадиен-1,3 и хлористый водород, а также 3,4-дихлорбутен-1, 1,4-*цис*-дихлорбутен-2,



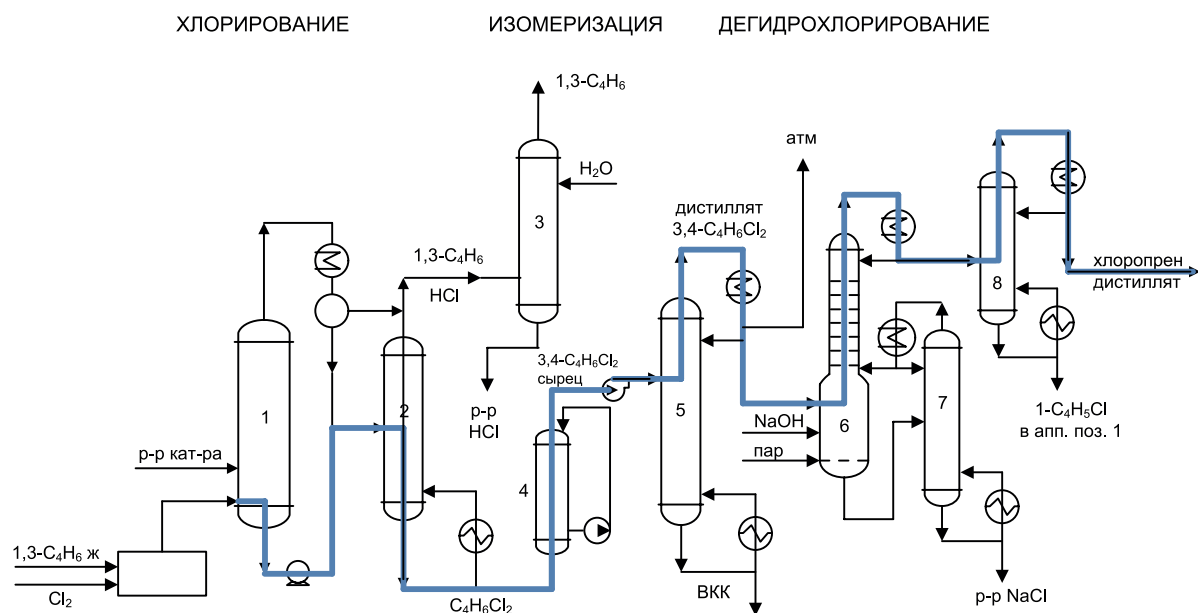


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения хлоропрена-мономера.

1,4-*транс*-дихлорбутен-2. Она выводится из верхней части реактора (1) и поступает через холодильник-конденсатор в фазоразделитель, из которого газовая фаза, содержащая бутадиен-1,3 и хлористый водород, направляется на абсорбцию хлористого водорода в скруббер (3). Сконденсировавшаяся часть парового потока, содержащая 3,4-дихлорбутен-1, 1,4-*цис*-дихлорбутен-2, 1,4-*транс*-дихлорбутен-2, из фазоразделителя подается в отпарную колонну (2).

Из нижней части реактора (1) отводится смесь, содержащая смесь дихлорбутенов, непрореагировавший 1,3-бутадиен и HCl, и подается в отпарную колонну (2), где из дихлорбутенов извлекают непрореагировавший 1,3-бутадиен и хлористый водород. Из верхней части колонны (2) выводится смесь бутадиена-1,3 и хлористого водорода, которая затем направляется на абсорбционную колонну (3). Хлористый водород абсорбируется водой, и полученный раствор соляной кислоты, содержащий примеси хлорорганических соединений, отводится из нижней части колонны (3) и направляется на утилизацию. Из верхней части колонны (3) отбирается бутадиен-1,3, который затем направляется на продувочную свечу.

Кубовый продукт отпарной колонны (2), представляющий собой смесь 3,4-дихлорбутена-1, 1,4-*цис*-дихлорбутена-2, 1,4-*транс*-дихлорбутена-2, поступает в аппарат для изомеризации (4). Жидкофазная изомеризация *цис*- и *транс*-изомеров 1,4-дихлорбутена-2 в 3,4-дихлорбутен-1 осуществляется при 120 °С в присутствии катализатора (Cu/носитель). Процесс ведут под небольшим вакуумом (62 кПа) в режиме непрерывной отгонки 3,4-дихлорбутена-1. Реакционная жидкость в реакторе изомеризации постоянно циркулирует при помощи насоса.

Паровая смесь из аппарата (4) поступает в ректификационную колонну (5), где выделяется 3,4-дихлорбутен-1 в виде дистиллята. Тяжелые продукты, так называемые высококипящие компоненты (ВКК), из куба колонны (5) направляются на утилизацию.

3,4-Дихлорбутен-1-ректификат направляется на дегидрохлорирование в реактор (6), представляющий собой секционированный аппарат. В нижнюю часть реактора также подается водный раствор едкого натра (20% NaOH) и пар. Едкий натр подается с некоторым избытком против стехиометрического соотношения. Процесс дегидрохлорирования проводят при 85–90 °С с одновременной отгонкой образующегося хлоропрена. Образующийся хлоропрен проходит ректификационную часть реактора (6) для отделения непрореагировавшего 3,4-дихлорбутена-1 и поступает в ректификационную колонну (8). Дистиллят колонны (8) является товарным хлоропреном.

Из нижней части реактора (6) отбирается щелочной раствор хлористого натрия, содержащий непрореагировавший 3,4-дихлорбутен-1, и направляется в отпарную колонну (7). Непрореагировавший 3,4-дихлорбутен-1 выводится с верха колонны (7) и через холодильник-конденсатор возвращается на питание в реактор (6). Освобожденный от хлорорганических примесей раствор хлористого натрия передается на утилизацию.

Кубовый продукт ректификационной колонны (8), состоящий в основном из 1-хлорбутадиена-1,3, направляется в реактор хлорирования (1).

**Процесс получения хлоропренового каучука** методом эмульсионной полимеризации в водной фазе включает (рис. 3):

- полимеризацию;
- выделение каучука.

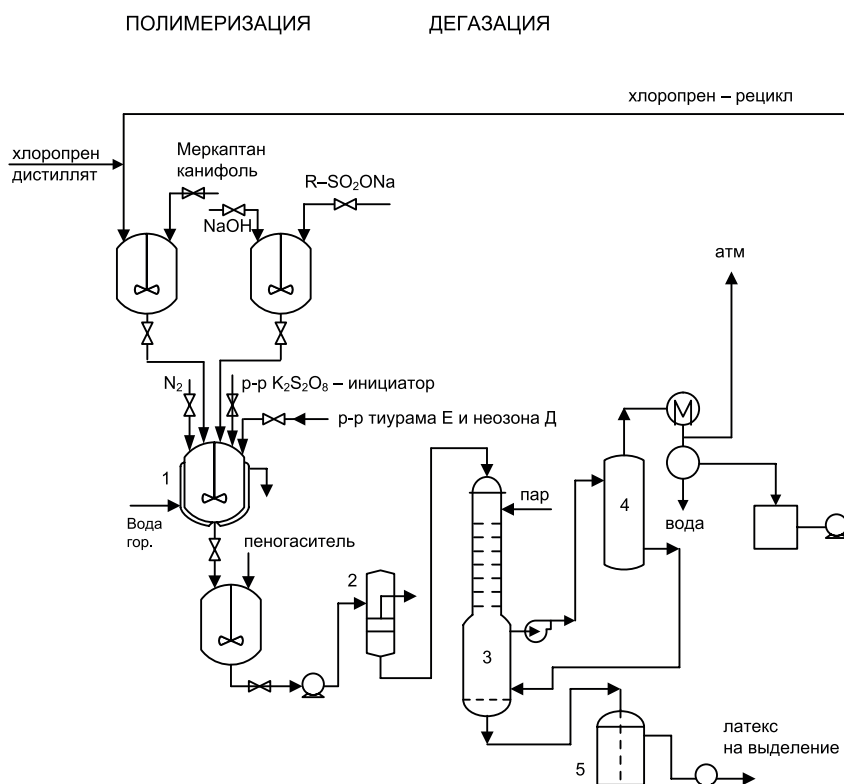


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения хлоропренового каучука.

Углеводородную фазу, представляющую собой раствор меркаптана и канифоли в хлоропрене, а также водную фазу – водный раствор едкого натра (NaOH) и алкилсульфоната натрия ( $R-SO_2ONa$ ) приготавливают в соответствующих эмалированных аппаратах, снабженных мешалкой.

Готовые углеводородную и водную фазы заливают в полимеризатор (1), представляющий собой аппарат с мешалкой и рубашкой для подогрева. Перед началом полимеризации при работающей мешалке проводят эмульгирование указанных фаз с целью получения устойчивой эмульсии хлоропрена при температуре  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 20 мин. Затем в полимеризатор (1) подают раствор персульфата калия ( $K_2S_2O_8$ ), который используется в качестве инициатора. Полимеризация проводится при температуре  $40\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3-3.5 ч. Глубина превращения хлоропрена определяется по изменению плотности латекса (плотность латекса изменяется прямопропорционально степени превращения мономера в полимер).

По достижении заданной глубины полимеризации (65–67%) латекс охлаждают, и затем вводят стабилизатор – эмульсию бензольного раствора тиурама Е и неозона Д, перемешивают несколько минут, после чего сливают в приемный сборник, в который подается пеногаситель (силоксановое масло) для предотвращения вспенивания латекса. Заправленный пеногасителем латекс из приемной емкости насосом через фильтр (2) направляется на дегазацию

в верхнюю часть дегазатора (3), работающего под вакуумом.

Дегазатор (3) представляет собой отпарную прямоточную колонну, в верхнюю часть которой подается острый водяной пар. Температура латекса в дегазаторе поддерживается на уровне  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В процессе дегазации из латекса отгоняются незаполимеризованный хлоропрен, пары воды и бензола, который применялся в качестве компонента стабилизирующей суспензии. Дегазированный латекс через гидрозатвор (5) выводится на выделение.

Пары хлоропрена, воды и бензола отводятся из колонны (3) через сепаратор (4) в конденсатор, охлаждаемый рассолом. Вода, отделяемая в фазоразделителе, направляется на утилизацию. Хлоропрен из фазоразделителя выводится в приемную емкость, откуда насосом направляется в виде рецикла в емкость приготовления углеводородной фазы.

Рассматриваемые технологии получения хлоропрена-мономера и хлоропренового каучука отличаются новизной предложенных технических решений и подходов, содержат значительное усовершенствование в аппаратном оформлении, характеризуются низкими расходными нормами по сырьевым компонентам и энергоемкости. Предлагаемая технология может быть внедрена на предприятиях-производителях продуктов и полупродуктов тонкого органического синтеза.

Получаемый хлоропреновый каучук может найти применение в качестве защитного материала для

электрических кабелей особого применения, защитной оболочки проводов системы зажигания (тракторных, автомобильных и других двигателей), при конструировании кабелей, предназначенных для работы в шахтах и пожароопасных помещениях, кабелях, эксплуатируемых при бурении нефти и в разведочных работах. Полихлоропрен применяется для изготовления защитных чехлов для ноутбуков, телефонов, фотоаппаратов, защитной и туристической экипировки, плоских и клиновидных ремней, транспортерных лент, различного рода рукавов, протекторов для антиобледенителей. Полихлоропреновый латекс используется

для связывания целлюлозных волокон наждачной бумаги, при изготовлении регенерированной кожи в обувной промышленности, упругих поверхностей, таких как теннисные корты и спортивные тропы.

Создание опытной установки синтеза хлоропрена-мономера и хлоропренового каучука, обработка соответствующих стадий процесса их получения по заложенным технологиям, определение условий, обеспечивающих преимущественное образование целевого продукта, позволит сформировать основу для будущего отечественного промышленного производства хлоропрена-мономера и хлоропренового каучука.

### Список литературы:

1. Bauchwitz P.S., Finlay J.B., Stewart C.A. Chloroprene / In: Vinyl and Diene Monomers / E.C. Leonard Jr., ed. Part II. John Wiley & Sons, Inc., 1971. P. 1149–1183.
2. Carothers W.H., Collins A.M. Halogen derivative of acetylene polymers and process for making same: пат. 1,950,431 США. № 490,538; заявл. 22.10.1930; опубл. 13.03.1934.
3. Ошанина И.В., Брук Л.Г. Темкин О.Н. Альтернативные методы получения продуктов основного органического синтеза. М.: МИТХТ, 2002. 106 с.
4. Richards J.H., Stewart C.A. Chlorination process: пат. 1435826 Великобритания. № 46223/73; заявл. 10.03.1973; опубл. 19.05.1976.
5. Itsuo Tabata, Selichi Watanabe, Masayuki Shinoyama. Process for producing dichlorobutene: пат. 2051059 Великобритания. № 8016493; заявл. 19.05.1980; опубл. 14.01.1981.
6. Harris A. Process for the liquid phase chlorination of 1,3-butadiene: пат. 5077443 США. № 631266; заявл. 20.12.1990; опубл. 31.12.1991.
7. Херис А.Т. Способ жидкофазного хлорирования 1,3-бутадиена: пат. 2051892 Рос. Федерация. № 4831865/04; заявл. 16.11.1990; опубл. 10.01.1996.
8. Карапетян Н.Г., Мартиросян Г.Т., Миракян С.М., Котикян Ю.А., Акопян С.К., Григорян Л.М. Способ получения дихлорбутенов: А.с. 510887 СССР. № 1952232/04; заявл. 25.07.1973; опубл. 05.08.1978, Бюл. № 29.
9. Шаванов С.С., Абдрашитов Я.М., Биктимиров Ф.В., Дмитриев Ю.К. Способ жидкофазного хлорирования бутадиена: пат. 2125036 Рос. Федерация. № 96124316/04; заявл. 25.12.1996; опубл. 20.01.1999.
10. Fujiwara Tomiyoshi, Takagi Takayoshi. Method for producing dichlorobutene: пат. 2008247770 Япония. № 88129/07; заявл. 29.03.2007; опубл. 16.10.2008.
11. Fujiwara Tomiyoshi, Takagi Takayoshi. Process for producing dichlorobutene: пат. 5482045 Япония. № 210650/09; заявл. 11.09.2009; опубл. 23.04.2014.
12. Абдрашитов Я.М., Шаповалов В.Д., Мудрик Т.П., Шергенг Н.А., Шаповалова Е.В., Курганова В.В.

### References:

1. Bauchwitz P.S., Finlay J.B., Stewart C.A. Chloroprene / In: Vinyl and Diene Monomers / E.C. Leonard Jr., ed. Part II. John Wiley & Sons, Inc., 1971. P. 1149–1183.
2. Carothers W.H., Collins A.M. Halogen derivative of acetylene polymers and the method of their production: пат. 1,950,431 United States. No. 490,538; filled 10/22/1930; publ. 03/13/1934.
3. Oshanina I.V., Bruk L.G., Temkin O.N. Alternative methods for obtaining products of basic organic synthesis. Moscow: MITHT, 2002. 106 p. (in Russ.)
4. Richards J.H., Stewart C.A. Chlorination process: пат. 1435826 GB. No. 46223/73; filled 03/10/1973; publ. 05/19/1976.
5. Itsuo Tabata, Selichi Watanabe, Masayuki Shinoyama. Process for producing dichlorobutene: пат. 2051059 GB. No. 8016493; filled 05/19/1980; publ. 01/14/1981.
6. Harris A. Process for the liquid phase chlorination of 1,3-butadiene: пат. 5077443 US. No. 631266; filled 12/20/1990; publ. 12/31/1991.
7. Harris A.T. Process for the liquid-phase chlorination of 1,3-butadiene: пат. 2051892 RU. No. 4831865/04; filled 11/16/1990; publ. 01/10/1996. (in Russ.)
8. Karapetyan N.G., Martirosyan G.T., Mirakyan S.M., Kotikyan Yu.A., Akopyan S.K., Grigoryan L.M. Method for producing dichlorobutenes: С.А. 510887 SU. No. 1952232/04; filled 07/25/1973; publ. 08/05/1978. (in Russ.)
9. Shavanov S.S., Abdrashitov Ya.M., Biktimirov F.V., Dmitriev Yu.K. Method for the liquid phase chlorination of butadiene: пат. 2125036 RU. No. 96124316/04; filled 12/25/1996; publ. 01/20/1999. (in Russ.)
10. Fujiwara Tomiyoshi, Takagi Takayoshi. Method for producing dichlorobutene: пат. 2008247770 JP. No. 88129/07; filled 03/29/2007; publ. 10/16/2008.
11. Fujiwara Tomiyoshi, Takagi Takayoshi. Process for producing dichlorobutene: пат. 5482045 JP. No. 210650/09; filled 09/11/2009; publ. 04/23/2014.
12. Abdrashitov Ya. M., Shapovalov V.D., Mudrik T.P., Shergeng N.A., Shapovalova E.V., Kurganova V.V.

Способ жидкофазного хлорирования 1,3-бутадиена: пат. 2533421 Рос. Федерация. № 2013125398/04; заявл. 31.05.2013; опубл. 20.11.2014, Бюл. № 32.

13. Карташев Л.М., Чернышева Т.В., Занавескин Л.Н., Трегер Ю.А. Разработка процесса жидкофазного хлорирования бутадиена – стадии получения хлоропрена // Хим. пром. 1996. Т. 6 (375). С. 45–48.

14. Шаванов С.С., Абдрашитов Я.М., Биктимиров Ф.В., Дмитриев Ю.К. Способ жидкофазного хлорирования бутадиена: пат. 2125036. Рос. Федерация. Заявл. 25.12.1996; опубл. 20.01.1999.

15. Nakata B.T., Wilhoit E.D. Process for dichlorobutene isomerization: пат. 3,819,730 США. № 203,476; заявл. 30.11.1971; опубл. 25.06.1974

16. Григорян Г.С., Малхасян А.Ц., Мартиросян Г.Т. Современное состояние вопроса получения хлоропрена // Армянский химический журнал. 1986. Т. 39 (7). С. 413–431.

17. Jenkins Ph.A. Production of chloroprene: пат. 836,666 Великобритания. № 37171/57; заявл. 10.11.1958; опубл. 09.06.1960.

18. Lachowicz S.K. Production of chloroprene: пат. 3,026,360 США. № 15,055; заявл. 02.04.1959; опубл. 20.03.1962.

19. Carothers W.H. Method of preparing halobutadienes: пат. 2,038,538 США. № 572,723; заявл. 02.11.1931; опубл. 28.04.1936.

20. Elkin M.I. Butadienes and chlorinated derivatives thereof: пат. 2,038,593 США. № 570,172; заявл. 21.10.1931; опубл. 28.04.1936.

21. Lauterbach R., Schwarz H. Process and apparatus for the preparation of 2-chloro-butadiene-1:3: пат. 1,055,064 Великобритания. № 49026/64; заявл. 23.12.1963; опубл. 11.01.1967.

22. Берлин Э.Р., Васильев В.П., Величко С.М., Занавескин Л.Н., Лашчев А.И., Сабиров Р.Г., Садьков Н.М., Сировский Ф.С., Ткаченко Б.В., Трегер Ю.А., Тычинин В.Н., Полянский С.А., Морозов Ю.Д., Протасеня М.А., Тюриков И.Д. Способ получения 2,3-дихлорпропена или 1,1,2,3-тетрахлорпропена: пат. 1107499. Рос. Федерация. № 3328699/04; заявл. 17.08.1981; опубл. 27.12.1999.

Process for liquid-phase chlorination of 1,3-butadiene: пат. 2533421 RU. No. 2013125398/04; filed 05/31/2013; publ. 11/20/2014. (in Russ.)

13. Kartashev L.M., Chernysheva T.V., Zanaveskin L.N., Treger Yu.A. Development of the process of liquid-phase chlorination of butadiene – the stage of obtaining chloroprene. *Khimicheskaya promyshlennost'* (Chemical Industry). 1996; 6 (375): 45-48.

14. Shavanov S.S., Abdrashitov Ya.M., Biktimirov F.V., Dmitriev Yu.K. Method for liquid-phase chlorination of butadiene: пат. 2125036 RU. Filled 12/25/1996; publ. 01/20/1999.

15. Nakata B.T., Wilhoit E.D. Process for dichlorobutene isomerization: пат. 3,819,730 US. No. 203,476; filed 11/30/1971; publ. 06/25/1974.

16. Grigoryan G.S., Malkhasyan A.C., Martirosyan G.T. Current state of the issue of obtaining chloroprene. *Armenian Chemical Journal*. 1986; 39(7): 413-431. (in Russ.)

17. Jenkins Ph.A. Production of chloroprene: пат. 836,666 GB. No. 37171/57; filed 11/10/1958; publ. 06/09/1960.

18. Lachowicz S.K. Production of chloroprene: пат. 3,026,360 US. No. 15,055; filed 04/02/1959; publ. 03/20/1962.

19. Carothers W.H. Method of preparing halobutadienes: пат. 2,038,538 US. No. 572,723; filed 11/02/1931; publ. 04/28/1936.

20. Elkin M.I. Butadienes and chlorinated derivatives thereof: пат. 2,038,593 US. No. 570,172; filed 10/21/1931; publ. 04/28/1936.

21. Lauterbach R., Schwarz H. Process and apparatus for the preparation of 2-chloro-butadiene-1:3: пат. 1,055,064 GB. No. 49026/64; filed 12/23/1963; publ. 01/11/1967.

22. Berlin E.R., Vasiliev V.P., Velichko S.M., Zanaveskin L.N., Lashchev A.I., Sabirov R.G., Sadykov N.M., Syrovsky F.S., Tkachenko B.V., Treger Yu.A., Tychinin V.N., Polyansky S.A., Morozov Yu.D., Protasenya M.A., Tyurikov I.D. Method for the preparation of 2,3-dichloropropene or 1,1,2,3-tetrachloropropene: пат. 1107499 RU. No. 3328699/04; filed 08/17/1981; publ. 12/27/1999.

#### Об авторах:

**Трегер Юрий Анисимович**, доктор химических наук, профессор, советник генерального директора, ООО Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: yurytreger@gmail.com.

**Морозов Кирилл Алексеевич**, аспирант кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»; младший научный сотрудник, ООО Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kamorozov@mitht.ru.

**Дасаева Галина Сулеймановна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ООО Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: dasaeva@rdsyntez.ru.



**Фролкива Алла Константиновна**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: frolova@mitht.ru.

**About the authors:**

**Yury A. Treger**, D.Sc. (Chem.), Professor, Advisor of General Director, Scientific Research Engineering Center "Sintez" Ltd. (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: yurytreger@gmail.com.

**Kirill A. Morozov**, Postgraduate Student of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University; Junior Researcher, Scientific Research Engineering Center "Sintez" Ltd. (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: kamorozov@mitht.ru.

**Galina S. Dasaeva**, Ph.D. (Chem.), Senior Researcher, Scientific Research Engineering Center "Sintez" Ltd. (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: dasaeva@rdsintez.ru.

**Alla K. Frolova**, D.Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: frolova@mitht.ru.

**Для цитирования:** Трегер Ю.А., Морозов К.А., Дасаева Г.С., Фролкива А.К. Хлоропреновый каучук: применение и получение // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 4. С. 26–38.

**For citation:** Treger Yu.A., Morozov K.A., Dasayeva G.S., Frolova A.K. Chloroprene rubber: Application and production. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(4): 26-38. (in Russ.)