

Синтетические углеводородные ракетные горючие (пути снижения стоимости синтина)

А.А. Григорьев

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573–25–52*

Разработаны методы и технология получения синтетического углеводородного ракетного горючего 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропана (синтина) из нефтехимического сырья. Показана экономическая целесообразность создания единого технологического комплекса, включающего получение синтина и ряда органических соединений, в частности аллилового спирта, глицидола, глицерина, эпихлоргидрина, ацетопропилового спирта, пентанола-2 и других на основе полупродуктов, получаемых в производстве синтина. Рассмотрены возможные варианты создания производства нового углеводородного горючего дициклобутила (боктана) из метиленициклобутана – побочного продукта производства изопрена.

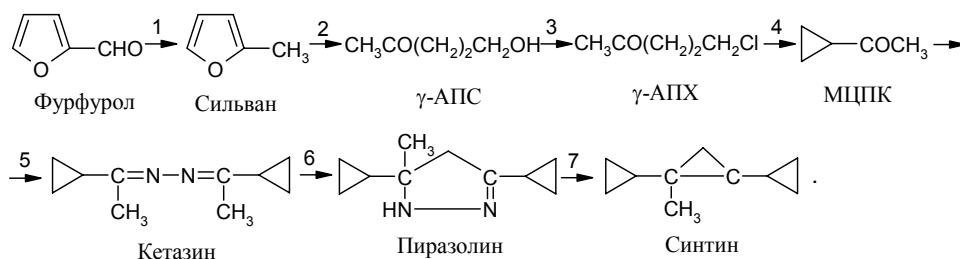
Практический интерес к синтетическим энергоемким углеводородам возник еще в начале 1950-х годов как перспективным компонентам ракетных горючих, которые должны были заменить в ряде случаев широко используемый для этих целей керосин. Среди первых и единственным в то время углеводородом, удовлетворяющий всем тактико-техническим требованиям, предъявляемым к ракетным горючим для космических аппаратов, был 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропан, получивший условное название "синтин".

Данная работа посвящена краткому обзору методов и технологии получения ракетного горючего синтина, а также рассмотрению путей снижения его стоимости.

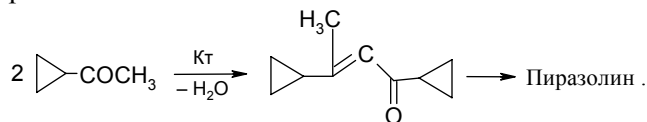
Синтин – индивидуальный углеводород $C_{10}H_{16}$, содержащий в молекуле три трехчленных кольца, синтезирован в Институте органической химии АН СССР [1]. Благодаря уникальным физико-химическим и эксплуатационным характеристикам он сразу привлек внимание широкого круга специалистов, связанных с авиационной и космической техникой. Особое внимание к этому углеводороду проявил Главный конструктор космических кораблей С.П. Королев.

В конце 1970-х годов на Салаватском НХК были созданы вначале опытная, затем опытно-промышленная, а в конце 80-х годах промышленная установки по производству синтина.

Первоначально [1] получение синтина базировалось на использовании в качестве исходного сырья фурфурола и состояло из семи технологических стадий:



Позже было предложено из метилциклопропилкетона (МЦПК) получать его димер 1,3-дициклопропилбутен-2-он-1 (бутенон) и последний превращать в пиразолин:



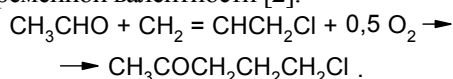
Несмотря на высокую эффективность синтина как ракетного горючего, технология его получения, как видно из приведенных уравнений, состояла из многих стадий, большинство из которых характеризовалось низким выходом промежуточных продуктов, отсутствием эффективных и доступных катализаторов. Принятая технология в ряде случаев затрудняла создание реакционных аппаратов большой единичной мощности и, наконец, самое важное, синтез синтина основывался на использовании дефицитного сырья – фурфуурола. Поэтому, учитывая высокие энергетические свойства синтина, перспективу расширения его производства, во ВНИИ органического синтеза (ВНИИОС, Москва), его филиале и на Опытном заводе по заданию Миннефтехимпрома СССР был проведен комплекс исследований по разработке новых, более совершенных, методов получения синтина из доступного и дешевого нефтехимического сырья, подбору эффективных катализаторов и разработке других мероприятий, направленных на снижение стоимости конечного продукта.

Из приведенной выше схемы видно, что ключевым продуктом в синтезе синтина является МЦПК, поэтому первоначальной задачей было разработка метода его получения.

Анализ литературных данных показал, что высокий выход МЦПК (до 98 %) достигается только при получении его из γ -ацетопропилхлорида (γ -АПХ).

В связи с этим дальнейшие исследования проводили как по поиску новых методов получения γ -АПХ, так и альтернативных методов получения МЦПК. Первоначально было предложено получать γ -АПХ непосредственно из хлористого аллила и ацетальдегида. Оба эти продукта производятся промышленностью в больших количествах.

Было показано, что γ -АПХ может быть получен в одну стадию путем свободно-радикального, иницируемого кислородом, присоединения ацетальдегида к хлористому аллилу, катализируемого солями металлов переменной валентности [2]:

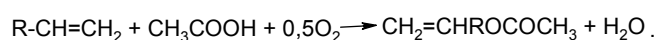


Выход γ -АПХ в оптимальных условиях реакции не превышал 72 % (мольное отношение хлористый аллил : ацетальдегид = 1:10–15, температура 50 °С, давление 0,2–0,4 МПа, количество подаваемого воздуха 25 нл/л реакционной смеси в 1 ч).

Полученный после отгонки непрореагировавших ацетальдегида и хлористого аллила, а также образующейся уксусной кислоты γ -АПХ-сырец направляли на стадию получения МЦПК. Выход товарного кетона при этом достигал 92–95 % теоретического.

Процессы получения γ -АПХ и МЦПК были отработаны на пилотной и опытной установках, при этом были получены необходимые данные для проектирования их крупнотоннажного производства. Кетон, разработанный по этой технологии, использовали для получения синтина. Было показана полная идентичность последнего с синтином, полученным из фурфурола. Содержание основного вещества составляло не менее 99,5 % и соответствовало ТУ.

Однако относительно низкий выход γ -АПХ из хлористого аллила побудил к дальнейшему поиску новых путей синтеза МЦПК. Так, в частности, было предложено получать его из аллилацетата и ацетальдегида. Такому выбору способствовало то обстоятельство, что к этому времени уже была открыта И.И. Моисеевым и соавт. [3] реакция прямого окислительного ацетоксилирования олефиновых углеводородов карбоновыми кислотами в присутствии солей палладия и щелочного металла, а последовавшая за этим разработка гетерогенных каталитических систем сделали этот процесс возможным для реализации в промышленных масштабах. Особое место среди этих процессов занимает получение винил- и аллилацетата непосредственно из этилена, соответственно, пропилена и уксусной кислоты



Во ВНИИОС под руководством профессора Х.Е. Хчяна была разработана промышленная технология синтеза аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты в газовой фазе и осуществлен пуск первой опытно-промышленной установки. Для получения

данных, необходимых для создания промышленной технологии, были проведены широкие исследования по выбору катализатора, способу его приготовления и регенерации, определению оптимальных условий синтеза аллилацетата и решению других технологических вопросов [4–6].

Технологическая схема получения аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты включает узлы синтеза аллилацетата, разделения продуктов реакции и выделения товарного аллилацетата. Более подробно это описано в работе [5]. Синтез осуществляли в кожухотрубном реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора (Pd–Bi–K).

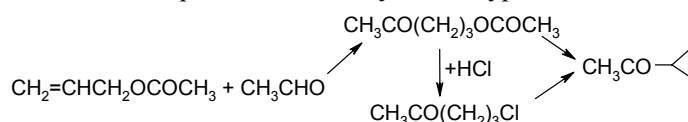
В результате отработки процесса на опытной и опытно-промышленной установках был предложен следующий режим: давление 8 кг/см², температура 190–210 °С, объемная скорость парогазовой смеси около 4000 ч⁻¹, время контакта 4 с, мольное соотношение пропилен : уксусная кислота : кислород = (4–5) : 1 : (0,55–0,6). В этих условиях съём аллилацетата за прогон катализатора 1500–1700 ч составлял 300–400 г/(л·ч). Полученный товарный аллилацетат содержит 98–99 % основного вещества. Дополнительная очистка аллилацетата осуществляется путем ректификации.

Разработан метод регенерации катализатора, причем регенерированный катализатор по активности и сроку службы не отличается от свежеприготовленного.

Благодаря доступности аллилацетата стало возможным использовать его для производства многих крупнотоннажных продуктов.

Преимущество аллилацетата перед хлористым аллилом в синтезе синтина состоит не только в том, что выход γ -ацетопропилацетата (γ -АПА), получаемого по вышеописанной реакции, достигает 85–90 %, а также и в том, что получаемые при этом аллилацетат и на его основе γ -АПА могут рассматриваться как исходные соединения для синтеза многих органических веществ. Получаемые при этом продукты экологически безопасны, не содержат хлор и могут использоваться во всех случаях без ограничений.

Получение МЦПК из аллилацетата через γ -АПА может быть представлено следующими уравнениями:



Получение γ -АПА из аллилацетата и ацетальдегида проходит в аналогичных условиях что и получение γ -АПХ из хлористого аллила и ацетальдегида.

Для осуществления циклизации γ -АПА в МЦПК было разработано и испытано несколько оригинальных катализаторов, из которых для опытно-промышленной проверки был выбран контакт, состоящий из металлического железа и диатомита, пропитанных щелочью и модифицированных различными

добавками. При температуре 350–420 °С катализатор обеспечивает 92–97%-ю конверсию γ -АПА и выход МЦПК более 80 %. Альтернативный, безкатализаторный путь превращения γ -АПА в МЦПК включает получение γ -АПХ из γ -АПА и соляной кислоты (выход 92-95 %) и далее описанным выше способом γ -АПХ превращают в кетон. Полученный по этой технологии МЦПК содержал не менее 98,5 % основного вещества. Результаты исследований по получению МЦПК из аллилацетата в двух вариантах реализованы на опытно-промышленной и промышленной установках, в результате чего этот продукт стал доступным для широкого применения.

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны два способа получения МЦПК: из хлористого аллила и ацетальдегида через γ -АПХ и из аллилацетата и ацетальдегида через γ -АПА и альтернативный последнему через γ -АПА→ γ -АПХ. Оба эти метода проверены в опытно-промышленном масштабах. При этом было показано, что качество МЦПК мало зависит от метода получения, хотя его получение из γ -АПХ является предпочтительным.

В рамках этих исследований был разработан и предложен новый высокоселективный катализатор для альдольно-кетоновой конденсации МЦПК в димер и разработана методика его регенерации, позволяющая увеличить общий срок службы до 1500 ч и более.

Существенное изменение претерпела последняя стадия – разложения пиразолина. Для ее осуществления была предложена новая каталитическая система и соответствующее этому реакционное устройство, что позволило не только существенно уменьшить количество реакционных аппаратов в виде насадочных колонн, заполненных гетерогенным катализатором, на один аппарат, но и увеличить выход целевого продукта до 98,5 % в непрерывном режиме.

Появление аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты, создание крупнотоннажных его производств сделало этот мономер широкодоступным для использования в качестве исходного сырья в целях получения таких многотоннажных продуктов, как аллиловый спирт, глицидол, эпихлоргидрин и глицерин, мировое производство которых осуществляется на основе хлористого аллила, акролеина или оксидапропилена.

В СССР указанные выше продукты получали главным образом омылением хлористого аллила. Это производство характеризуется рядом недостатков технологического, экономического и экологического характера.

Поскольку ВНИИОС являлся головной научно-исследовательской организацией в СССР по разработке бесхлорных методов получения синтетического глицерина и его производных, практический интерес представляло получение аллилового спирта из аллил-

ацетата и на его основе – глицидола, глицерина и других соединений.

Нами было исследовано получение аллилового спирта из аллилацетата омылением, кислотным гидролизом и алкоголизом. В последнем случае наряду с аллиловым спиртом получали эфиры уксусной кислоты, которые могут быть использованы как растворители (например, бутилацетат). На Салаватском НХК, где производят бутиловые спирты, совместное получение аллилового спирта и эфира может быть наиболее целесообразным. Более подробно об этих и других синтезах на основе аллилацетата изложено в работах [7,8].

Аллиловый спирт является одним из ключевых продуктов промышленной органической химии и нефтехимии. Он используется для получения глицидола, глицерина, аллиловых, глицидиловых и некоторых других эфиров, которые применяют в производстве синтетических волокон, лакокрасочных материалов, герметиков, формованных изделий, армированных стеклопластиков, полимеров, а также при приготовлении пищевых продуктов, медикаментов, парфюмерной продукции и др. Основное количество получаемого аллилового спирта высокой степени очистки расходуется на производство глицидола и глицерина.

Глицидол (2,3-эпоксипропанол) представляет интерес как полупродукт для синтеза различных соединений, нашедших применение в производстве каучуков, лаков, термореактивных смол, пластмасс, поверхностно-активных веществ, красителей, фото и фармацевтических препаратов, пестицидов и др.

Наиболее детально исследован и широко используется в мировой практике метод получения глицидола эпексидированием аллилового спирта главным образом 30 %-м раствором перекиси водорода в присутствии катализатора вольфрамовой кислоты или ее солей [8].

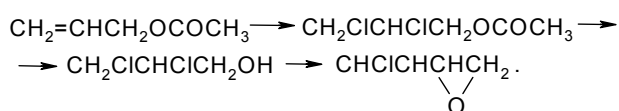
Для реализации описываемого процесса получения глицидола нами был разработан гетерогенный гранулированный катализатор на основе шеелита (CaWO_4), а также реакционное устройство для осуществления непрерывного процесса эпексидирования.

Получение глицидола по разработанной технологии осуществляли на опытно-промышленной установке опытного завода ВНИИОС (г. Новокуйбышевск) в течение 25 лет. Товарный глицидол содержал не менее 98 % основного вещества, до 0,1 % влаги и до 0,2 % глицерина. Испытания показали, что глицидол такого качества пригоден для применения во всех областях органического синтеза. Поскольку продукт не содержит хлор, что его выгодно отличает от полученного хлорным или полухлорным методом, он рекомендуется для использования также в пищевой и парфюмерной промышленности и косметике.

Гидролиз глицидола в глицерин в присутствии кислого катализатора (H_2SO_4) протекает с количественным выходом.

Эфиры глицерина могут быть получены двумя путями из глицидола и аллилового спирта, а также из глицерина и аллилового спирта. В последнем случае целевым продуктом может быть как моноаллиловый эфир глицерина (МАЭГ), так и диаллиловый эфир, соотношение между которыми регулируются в широких пределах условиями реакции. Получение МАЭГ из глицидола было освоено в опытно-промышленном масштабе, что позволило обеспечивать заинтересованных потребителей в этом продукте в течение многих лет.

Самым перспективным направлением использования аллилацетата является получение из него одного из многотоннажных продуктов – эпихлоргидрина. Процесс состоит из стадий аддитивного каталитического хлорирования аллилацетата свободным хлором, кислотного гидролиза или алкоголиза алифатическими спиртами C_1-C_4 образующейся смеси изомеров 1,2- и 1,3-дихлорацетоксипропана (ДХАП) в соответствующие изомеры дихлоргидрина глицерина (ДХГГ) с последующим дегидрохлорированием их известным методом в эпихлоргидрин [9, 10].



В этом процессе алкоголиз ДХАП также является предпочтительным, поскольку наряду с целевым продуктом позволяет получать соответствующий эфир. Выбор между гидролизом и алкоголизом, как и в случае аллилацетата, определяется потребностью в эфире.

Предлагаемый метод синтеза эпихлоргидрина и глицерина из аллилацетата имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с традиционным, хлорным методом получения их из хлористого аллила. В нашем случае резко уменьшается общий расход хлора (в 2,5 раза), существенно снижается количество сточных вод, содержащих хлористый кальций и хлорорганические примеси, требующие утилизации, уменьшается металлоемкость оборудования, так как на всех стадиях процесса используют концентрированные растворы. Кроме того, существенно улучшается экологическая обстановка, а получаемые эфиры уксусной кислоты могут быть использованы как растворители.

γ -АПА и γ -АПС приобрели исключительно важное значение в медицинской промышленности для синтеза витамина B_1 , акрихина и ряда лекарственных препаратов, а также в промышленности синтетического каучука для получения инициатора полимеризации – азопентанола-Ц – в производстве жидких каучуков. Под жидкими каучуками обычно понимают низкомолекулярные линейные полимеры (молекулярная масса 500–10000 кД), имеющие консистенцию вязких жидкостей и перерабатываемые методом растворения в жидких органических растворителях. Наиболее ценным является каучук с функциональными группами на концах полимерной цепи. На их основе можно получать полимерные материалы с

широким диапазоном свойств – от эластомеров до эластичных пластиков. Другим существенным фактором, определяющим бурное развитие химии и технологии жидких каучуков, явилась открывающаяся возможность коренного усовершенствования технологии получения резиновых технических изделий.

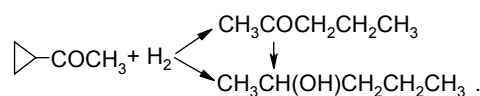
Ранее эти два соединения (γ -АПС и γ -АПА) получали в промышленности в небольших количествах, исходя из фурфуrolа, по схеме, приведенной выше. Полученный γ -АПС далее с уксусным ангидридом превращали в γ -АПА. С освоением промышленностью нового метода производства аллилацетата стало возможным получать γ -АПА непосредственно из аллилацетата и ацетальдегида. На промышленной установке, сооруженной на Салаватском НХК, предусмотрены дополнительные мощности по производству γ -АПА для удовлетворения потребности медицинской промышленности в этом продукте. Превращение γ -АПА в γ -АПС протекает аналогично описанным выше методами путем гидролиза или алкоголиза [8].

1,2,4-Бутантриол представляет исключительный интерес для производства твердых топлив и порохов. В результате исследований, выполненных по заданию заказчика, была разработана технология получения бутантриола на основе аллилацетата. Технология этого процесса проверена на опытной установке и может быть реализована в более крупных масштабах.

МЦПК является одним из наиболее ценных продуктов на основе аллилацетата. Содержащий в молекуле циклопропановое кольцо и высокореакционную карбонильную группу, МЦПК открывает широкие синтетические возможности для синтеза не только энергоемких углеводородов, содержащих трехчленные циклы, но и различных органических соединений с широким спектром полезных свойств, в частности биологически-активных [11].

Доступность и относительно низкая стоимость МЦПК из аллилацетата стали решающими факторами при выборе промышленного метода получения пентанола-2 и метилпропилкетона для удовлетворения потребности медицинской промышленности. Пентанол-2 используется в синтезе психотропного препарата – этаминала натрия и наркотического – тиопентала натрия, а также является хорошим растворителем широкого круга материалов. Важное значение для медицинской промышленности имеет и метилпропилкетон.

Нами было найдено, что в присутствии палладиевого катализатора и при определенных условиях из МЦПК образуются оба эти продукта, при этом соотношение между ними в широких пределах можно регулировать с помощью температуры, мольного соотношения реагирующих компонентов и времени контакта:



Процесс получения пентанола-2 был отработан в опытном масштабе. Полученные опытные партии продукта с чистотой 99,5–99,8 % были испытаны у потребителя с положительными результатами. Пентанол-2 по качеству значительно превосходит импортные образцы.

Наличие в МЦПК и его димере – бутеноне – трехчленных углеводородных циклов, что характерно и для многих органических соединений, выполняющих важные функции в растениях, бактериях, грибах и живых организмах, явилось основанием для использования их в синтезе новых органических соединений, представляющих практическую ценность. Среди производных циклопропана в литературе описаны эффективные биологически-активные вещества, в частности бактерициды, гербициды, антиспазмолитики, анальгетики, антидепрессанты и вещества для лечения приобретенного иммунодефицита человека. Используя МЦПК и бутенон, нами были синтезированы различные классы соединений, содержащие один или два циклопропановых фрагмента. Среди полученных соединений выявлен ряд высокоэффективных препаратов в борьбе с различными болезнями [12, 13].

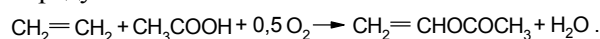
Приведенными здесь соединениями не исчерпываются синтетические возможности аллилацетата. Мы остановились только на тех, которые востребованы уже сегодня промышленностью и различными отраслями народного хозяйства. Исследования в этой области перспективны и, несомненно, будут развиваться.

Технико-экономические расчеты, выполненные во ВНИИОС в 1980-х годах показали, что использование только аллилацетата и γ -АПА в качестве исходных для производства глицидола, глицерина, эпихлоргидрина и γ -АПС в едином комплексе с установкой производства синтина позволяет снизить стоимость последнего в 3–4 раза за счет уменьшения накладных расходов, рационального комбинирования технологических потоков, использования энергии и объектов общезаводского хозяйства.

Известно, что одним из факторов, влияющих на эффективность производства, и в конечном итоге на стоимость выпускаемой продукции, делающую ее конкурентоспособной, является комбинирование производств по сырьевому и технологическому принципу. Рассматривая ситуацию, сложившуюся на Салаватском НХК, где уже имеется промышленное производство синтина из аллилацетата и избыток этилена, для дальнейшего снижения стоимости синтина можно рекомендовать сооружение комплекса установок для производства вышеуказанных продуктов на основе аллил-и ацетопропилацетата, а также получение винилацетата с максимальным использованием оборудования установки аллилацетата (см. схему).

Винилацетат, как и аллилацетат, получение которого стало экономически более выгодным из этилена (вместо ацетилен) реакцией окислительного ацеток-

силирования, занимает особое место в качестве исходного мономера в промышленности основного органического синтеза. Процесс осуществляют как в жидкой, так и в паровой фазах на твердом катализаторе, при этом парофазный метод является предпочтительным, так как он характеризуется меньшим выходом побочных продуктов:



Этот метод нашел широкое применение в мировой практике. Наиболее высокий уровень производства винилацетата достигнут в США и Японии. В этих странах из этилена вырабатывается около 75 % винилацетата. Основное количество производимого винилацетата используется для получения полимерных материалов, среди которых наиболее применение нашли поливинилацетат, поливиниловый спирт и поливинилацетали. Кроме того, широко применяют его сополимеры с винилхлоридом, этиленом, эфирами акриловой кислоты, стиролом и др.

Технологическая схема парофазного процесса получения винилацетата полностью идентична схеме получения аллилацетата, поэтому все оборудование (кроме компрессорного), имеющееся на установке получения аллилацетата, может быть использовано и для получения винилацетата в случае неполной загрузки установки [14].

Альтернативным вариантом решения проблемы использования избыточного количества этилена имеющегося на Салаватском НХК, и оборудования установки производства γ -АПА, может быть получение метилэтилкетона (МЭК) реакцией свободнорадикального присоединения ацетальдегида к этилену, катализируемой солями металлов переменной валентности и иницируемой кислородом аналогично синтезу γ -АПА:



В качестве второго продукта этой реакции образуется уксусная кислота в зависимости от условий в количестве до 1 т на 1 т целевого продукта.

МЭК – высокоэффективный растворитель и экстрагент, широко применяется в нефтеперерабатывающей и лакокрасочной промышленности.

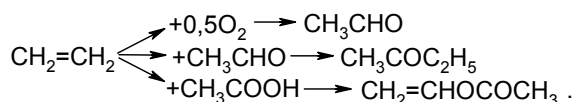
Процесс получения МЭК из этилена и ацетальдегида разработан в Новокуйбышевском филиале ВНИИОС [15]. Были определены оптимальные условия процесса синтеза и разделения продуктов реакции. Показано, что наряду с МЭК образуются алканы-2 (C_6 и C_8). Получение МЭК протекает при давлении этилена 1,2–2,4 МПа, температуре 60 °С, концентрации катализатора $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В этих условиях конверсия этилена составляет 18–20 %, селективность по МЭК – 85 %, по метилбутилкетону – 12–14 %, по метилгексилкетону – около 1 %, сьем МЭК – около 100–110 г/(л·ч). Образующиеся при этом алканы-2 C_6 и C_8 являются ценными продуктами и могут найти

применение как растворители для получения вторичных спиртов и для других целей.

Кроме того, наибольшее количество вырабатываемого на Салаватском НХК этилена может быть использовано для производства ацетальдегида.

В 1980-х годах на комбинате планировали строительство промышленной установки получения ацетальдегида жидкофазным окислением этилена солями палладия и меди по технологии, разработанной во ВНИИОС. Был выполнен проект установки на 180 тыс. т в год и изготовлено оборудование, однако по различным причинам производство не было осуществлено. В то же время создание производства ацетальдегида на комбинате могло бы существенно и благотворно повлиять на стоимость многих продуктов, в получении которых используется ацетальдегид.

Создание новых многотоннажных этиленпотребляющих процессов, таких, как ацетальдегид и МЭК, сделает предлагаемый комплекс самодостаточным по сырью. Таким образом, все производства, входящие в комплекс, будут базироваться на собственном сырье, в основе которого находится этилен и пропилен, поступающие из установки ЭП-300, что положительно отразится на стоимости промежуточных и конечных продуктов. Создание установки производства ацетальдегида может послужить основанием для получения уксусной кислоты с целью полного удовлетворения потребности в этом продукте всего создаваемого комплекса:



Создание многотоннажных производств винил- и аллилацетата из этилена и соответственно пропилена с указанным в схеме комплексом технологий на их основе позволит не только существенно расширить ассортимент отечественной химической продукции, но и сделает ее конкурентоспособной не только на внутреннем, но и на зарубежном рынках.

Большое достоинство процессов этого типа состоит в том, что установку можно легко переключить с производства одного продукта на производство другого в соответствии со складывающимися в данный момент экономическими условиями.

Эффективность и технико-экономические показатели такого комплекса будут существенно выше, поскольку многопрофильность позволит работать ему в оптимальных нагрузках, и даже остановка одного из элементов комплекса не сможет существенно отразиться на общих экономических показателях.

Поскольку все технологические операции на установках, входящих в комплекс, осуществляются в непрерывном режиме, это позволяет их полностью механизировать и автоматизировать, что создает прочную основу для ритмичного выпуска продукции, и в наибольшей степени может обеспечить ее однородность и высокое качество.

Весь комплекс научно-исследовательских и технологических работ, результаты которых изложенные выше, выполнены во ВНИИОС и его филиале (г. Новокуйбышевск) и проверены на опытных и опытно-промышленных установках. Синтез новых биологически-активных соединений на основе МЦПК и бутена проводили в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины (Киев) под руководством автора.

В заключение следует отметить, что применение синтина в качестве горючего для жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) и жидкого кислорода в качестве окислителя позволяет получить большую плотность ракетного топлива по сравнению с углеводородными топливами на основе керосина и дициклобутила, а также более высокий прирост удельного импульса (таблица).

Сравнительная характеристика эффективности ракетных горючих.

Углеводородное горючее	Плотность горючего, Кг/м ³	Прирост удельного импульса, кгс/кгс	Прирост массы полезного груза, кг
Керосин (Т-1с)	810	0	0
Дициклобутил	828	4,8	1430
1-Метил-1,2-дициклопропилциклопропан	851	5,5	1629

В результате этого возможен значительный прирост массы выводимого полезного груза. Например, для ракеты-носителя среднего класса этот прирост составляет более 200 кг.

Использование синтина для ЖРД не требует конструктивных переделок существующих жидкостных ракетных установок, работающих в настоящее время на топливе керосиновой основы [16].

Синтин используется в ракетно-космической технике с 1975 г. Он принят на вооружение Министерством обороны России в качестве штатного горючего и то, что он состоялся как горючее, заслуга в первую очередь Николая Петровича Мещерякова, синтезировавшего впервые в мире углеводород с тремя трехчленными циклами, Сергея Павловича Королева, оценившего его как перспективное ракетное горючее для космических аппаратов и Михаила Федоровича Сисина – генерального директора Салаватского НХК, взявшего на себя смелость создать его опытно-промышленное производство.

Об уникальности синтина как ракетного горючего свидетельствует тот факт, что из множества синтезированных соединений ни одно из них не превзошло синтин по комплексу показателей, а многостадийность его производства – неоспоримое достоинство, так как промежуточные продукты каждой стадии являются исходными для получения многих химиче-

ских соединений, нашедших широкое применение в различных отраслях промышленности.

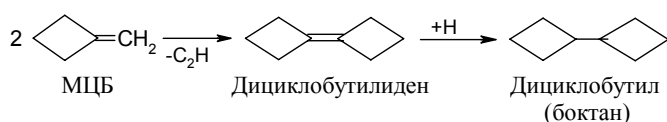
Следует, однако, отметить, что определенный практический интерес из синтезированных в последние годы углеводородов для ракетной техники представляет дициклобутил (боктан) [16, 17], исходным сырьем для производства которого является метиленициклобутан (МЦБ) – побочный продукт производства изопрена, получаемого каталитическим разложением диметилдиоксана.

Выполненные расчеты показали, что потенциальные ресурсы МЦБ в масштабе отрасли составляют несколько тысяч тонн (по данным 1986 г.). Это позволяло рассматривать его в перспективе в качестве доступного мономера как для мало-, так и многотоннажных синтезов.

Учитывая ценность МЦБ не только для синтеза энергоемких углеводородов, но и других органических соединений, нами была разработана технология выделения его из кубовых остатков [18].

Технологию выделения МЦБ, разработанную во ВНИИОС, проверили на опытном заводе. Была наработана партия продукта, которую использовали для синтеза энергоемких углеводородов и для других целей. Кроме МЦБ и изопрена, из кубовых остатков был выделен триметилэтилен (ТМЭ) чистотой 95,5 %.

Все вышеизложенное послужило основой для проведения исследований по разработке технологии получения боктана. Эти работы выполнялись совместно ВНИИОС, его филиалом и Институтом нефтехимического синтеза АН СССР [19–22]. Для получения дициклобутилена использовали реакцию метатезиса, катализируемую $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ [20]:



Однако первоначальная перспектива использования МЦБ для производства боктана, который мог рассматриваться в некоторых случаях как альтернатива синтина, была омрачена тем обстоятельством, что на установках, производящих изопрен, заменили катализатор, в результате чего выход МЦБ сократился на порядок, что сделало выделение его экономически невыгодным.

Учитывая, что боктан и сегодня представляет определенный практический интерес, проблема его промышленного производства может быть решена либо путем возврата на прежний катализатор, либо, что более предпочтительно, создать новый высокоселективный по МЦБ катализатор. Следует отметить, что МЦБ является ценным мономером. Его широко используют в органическом синтезе для получения многих биологически-активных соединений [23].

Таким образом, в настоящее время только один синтин является доступным синтетическим углеводо-

родным ракетным горючим, промышленное производство которого освоено на Салаватском НХК. Для снижения его стоимости предлагается создать единый технологический комплекс с использованием в качестве сырья полупродуктов, получаемых при производстве синтина, в частности аллилацетат, γ -АПА, МЦПК, бутенон и др. Все это будет способствовать не только снижению стоимости синтина, но и существенному расширению ассортимента нефтехимической продукции, необходимой для развития многих отраслей народного хозяйства.

1. Мещеряков Н.П., Глуховцев В.Г., Петров А.Д., *Докл. АН СССР*, 1960, **130** (4), 799.

2. Виноградов М.Г., Кереселидзе Р.В., Никишин Г.И., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1970, 1056.

3. Моисеев И.И., Сыркин Я.К., Варгафтик М.Н., *А.с. СССР 154537, Бюл. изобр.*, 1963, (10).

4. Хчяян Х.Е., Федорова Н.М., Самтер Л.Н. и др., *Хим. пром-сть*, 1978, (4), 266.

5. Хчяян Х.Е., Федорова Н.М., Дармоньян П.М. и др., *Там же*, 1980, (5), 275.

6. Федорова Н.М., Иоффе А.Э., Дармоньян П.М. и др., *Там же*, 1983, (3), 133.

7. Долгий И.Е., Григорьев А.А., Кацман Е.А. и др., *Там же*, 1993, (5), 47.

8. Григорьев А.А., Кацман Е.А., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 27.

9. Григорьев А.А., Кацман Е.А., Хчяян Х.Е. и др., *Хим. пром-сть*, 1982, (6), 8.

10. Бобров А.Ф., Хчяян Х.Е., Григорьев А.А. и др., *Там же*, 1981, (5), 277; 1982, (1), 13.

11. Ческис Е.А., Моисеев А.М., Нефедов О.М. и др., *Успехи химии*, 1993, **62** (4), 365.

12. Сташкевич А.Н., *Дис... канд. хим. наук*, ИБОНХ НАН Украины, Киев, 1992.

13. Хринюк Н.М., *Дис... канд. хим. наук*, ИБОНХ НАН Украины, Киев, 1994.

14. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., *Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза*, Москва, Химия, 2003.

15. Виноградов М.Г., Грингольц М., Хчяян Х.Е. и др., *Науч. тр. ВНИИОС*, Москва, ЦНИИТЭНефтехим, 1983, Вып. 14, 11.

16. Семенов Ю.П., Соколов Б.А., Григорьев А.А. и др., *Пат. 2233385, Россия, опубл. 27.07.2004, бюл. № 21*.

17. Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Черных С.П. и др., *Пат. 2146334, 10.03.2000; 2175312. 19.06.2001. Россия*.

18. Вострикова В.Н., Моисеева Т.П., Григорьев А.А. и др., *Пром-сть СК*, Москва, 1979, (6), 11.

19. Финкельштейн Е.Ш., Вдовин В.М., Наметкин Н.С., *XI менделеев. съезд по общ. и прикл. химии*, Москва, Наука, 1974, (2), 316.

20. Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Вдовин В.М. и др., *Нефтехимия*, 1975, (15), 667.

21. Стрельчик Б.С., Фінкельштейн Е.Ш., Вдовин В.М. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1976, 579.

22. Стрельчик Б.С., Фінкельштейн Е.Ш., Портных Е.Б. и др., *Хим. пром-сть*, 1993, (5), 63.

23. Григорьев А.А., Флид В.Р., Белов А.П., *Каталіз и нефтехімія*, 2001, (8), 26.

Поступила в редакцію 22.11.2004 г.

Синтетичні вуглеводневі ракетні палива (шляхи зниження вартості синтину)

А.О. Григор'єв

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Розроблено методи і технологія одержання синтетичного вуглеводневого ракетного палива синтину із нафтохімічної сировини. Показана економічна доцільність створення єдиного технологічного комплексу, що включає одержання синтину і ряд органічних сполук на основі напівпродуктів у виробництві синтину. Розглянуті варіанти створення промислового виробництва нового ефективного вуглеводневого палива боктану з метилен циклобутану – побічного продукту виробництва ізопрену.

Synthetic hydrocarbon rocket fuel (ways of synthine price decreasing)

A.O. Grigoriev

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Methods and technology of synthetic hydrocarbon rocket fuel synthine obtaining from petrochemical raw material have been developed. Economic expediency of the unified technological complex creation that involves obtaining of synthine and a group of organic compounds on the basis of semi-products in synthine production has been revealed. Ways of industrial production of the new effective carbohydrate fuel-boktane from methylene-cyclobutane-isoprene production by product have been considered.