

**ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ГАЛОБУТИЛКАУЧУКОВ. ЧАСТЬ 1.  
ТЕХНОЛОГИЯ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ БУТИЛКАУЧУКА, РЕАЛИЗОВАННАЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ**  
© 2017

*Ю.Н. Орлов*, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия, химические процессы и технологии»

*Г.И. Остапенко*, доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой «Химия, химические процессы и технологии»  
*Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)*

*Ключевые слова:* галобутилкаучук; галогенирование бутилкаучука; углеводородный растворитель; галогенирующий агент.

*Аннотация:* В обзоре представлены научно-технические результаты разработки и совершенствования реализованной в промышленном масштабе технологии производства галобутилкаучуков. Рассмотрены варианты технологической схемы производства и технологические приемы повышения эффективности отдельных его стадий. Особое внимание уделено аппаратному оформлению стадий растворения бутилкаучука, взаимодействия полученного раствора с галогенирующим агентом и водной обработки реакционной смеси. Показаны возможности повышения эффективности процесса за счет применения непрерывного процесса растворения крошки бутилкаучука в углеводородном растворителе, создания турбулентного режима при движении потока раствора каучука, отделения выделяющегося галогеноводорода от полученного галогенированного эластомера. Обсуждаются результаты применения различных агентов нейтрализации избытка галогена и галогеноводорода, необходимость поддержания показателя кислотности среды в определенных пределах на этой стадии. Кратко представлены результаты совершенствования стадий стабилизации, выделения и сушки галобутилкаучуков. Отмечены недостатки, присущие традиционной технологии галогенирования бутилкаучука, включающие использование в производстве хлорбутилкаучука специальной марки бутилкаучука с высокими значениями вязкости по Муни и неопределенности, необходимость рекуперации брома из водных потоков стадий нейтрализации избытка галогена и отмывки раствора бромбутилкаучука. Рассмотрены возможности совершенствования существующей технологии крупномасштабного производства галобутилкаучуков, повышения экономической эффективности и снижения экологических рисков при ее реализации в промышленном масштабе. Список литературы включает патенты ведущих мировых компаний – производителей галобутилкаучуков и публикации по результатам исследований известных специалистов в этой области.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Галобутилкаучуки – продукты галогенирования бутилкаучука, содержащие около 1,2 % масс. хлора или 2,0 % масс. брома. Применяются в шинной, резинотехнической и других отраслях промышленности в качестве исходных материалов при получении шин и резинотехнических изделий. Отличаются повышенной по сравнению с бутилкаучуком скоростью вулканизации и способностью к совулканизации с высоконасыщенными каучуками [1].

Впервые о получении и исследовании свойств галогенированного сополимера изобутилена с изопреном – бромбутилкаучука – сообщили сотрудники компании “BFGoodrich” Р.А. Кроуфорд и Р.Т. Моррисей [2]. Для его синтеза использовали высокомолекулярный бутилкаучук с содержанием непредельных звеньев 3 % мол., раствор которого в галогенуглеводородном или углеводородном растворителе смешивали с раствором брома. Получаемый бромбутилкаучук содержал от 1,5 до 6 % масс. брома (в зависимости от дозировки брома, составлявшей от 5 до 16 % масс.) и, в отличие от исходного бутилкаучука, вулканизовался оксидами цинка, кадмия и других двухвалентных металлов в отсутствие серы. Авторы полагали, что в результате бромирования получаемый каучук содержит звенья с двумя атомами брома, присоединившимися по двойной связи, наряду с непрореагировавшими непредельными звеньями.

Аналогичная структура была приписана и хлорбутилкаучуку, полученному пропуском газообразного хлора через раствор бутилкаучука в бутане или этилхлориде при температуре  $-45 \dots -5$  °С [3]. Содержание хлора в полученных таким образом образцах хлорбутилкаучука со-

ставляло от 1 до 2 % масс., молекулярная масса была близка к молекулярной массе исходного бутилкаучука. При более высокой температуре проведения реакции хлорирования наблюдалась значительная деструкция каучука.

Несколько позже авторами [4] было определено, что оптимальное содержание брома в бромбутилкаучуке составляет 1 грамм-атом брома на 1 моль непредельных звеньев, а введение большего количества брома приводит к значительной деструкции каучука. В то же время было показано, что при использовании в качестве хлорирующего агента газообразного хлора на каждый атом хлора, входящий в состав сополимера, выделяется одна молекула хлористого водорода. Это позволило утверждать [5], что хлорирование бутилкаучука происходит в основном путем замещения атомов водорода атомами хлора, а не присоединением хлора к двойным связям сополимера.

Таким образом, реакция галогенирования бутилкаучука представляет собой частный случай низкотемпературного хлорирования олефинов с четвертичным атомом углерода при двойной связи по механизму Ингольда – Тищенко [6].

Цель работы – рассмотрение возможностей совершенствования существующей технологии крупномасштабного производства галобутилкаучуков, повышения экономической эффективности и снижения экологических рисков при ее реализации в промышленном масштабе.

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ГАЛОБУТИЛКАУЧУКОВ**

Сотрудниками компании “Esso” была разработана технологическая схема непрерывного процесса производства модифицированного бутилкаучука [5], включающего

стадии катионной сополимеризации изобутилена с изопреном в среде метилхлорида с использованием хлорида алюминия в качестве катализатора; двухступенчатой дегазации получаемой суспензии бутилкаучука в метилхлориде горячим гексаном с образованием раствора бутилкаучука в гексане; концентрирования полученного раствора путем испарения части растворителя; модификации бутилкаучука путем его взаимодействия с модифицирующим агентом, в частности хлором; нейтрализации избытка реагента с последующей отмывкой водой; двухступенчатой водной дегазации раствора модифицированного бутилкаучука; выделения и сушки полимера; конденсации и осушки паров непрореагировавших мономеров, метилхлорида и гексана, удаляемых из «гексанового» дегазатора; разделения смеси возвратных углеводородов путем их ректификации; конденсации паров гексана и воды, удаляемых из «водного» дегазатора; отстаивания от воды влажного углеводородного растворителя, возвращаемого на стадию дегазации суспензии бутилкаучука.

Данная технологическая схема была видоизменена другой группой исследователей, предложившей для дегазации непрореагировавших мономеров и метилхлорида на первой ступени использовать гексан в виде перегретого пара, а их окончательное удаление из раствора бутилкаучука проводить в противоточной колонне [7]. Кроме того, технологическая схема была дополнена ректификационной колонной очистки растворителя от олигомеров изобутилена и изопрена, образующихся в процессе разделения смеси возвратных углеводородов, а также узлом приготовления латекса бутилкаучука.

В случае неполноты дегазации непрореагировавших мономеров и присутствия их в следовых количествах в растворе бутилкаучука, подаваемом на галогенирование, возможно образование галогенпроизводных мономеров, являющихся высокотоксичными и потенциально канцерогенными соединениями. Для предотвращения накопления этих соединений в возвратном растворителе и далее в товарном каучуке было предложено [8] обрабатывать возвратный растворитель активированной окисью алюминия в колонном адсорбере при температуре 60–100 °С с последующей регенерацией окиси алюминия обработкой раствором щелочи, промывкой водой и высокотемпературной сушкой.

Более простая для промышленного освоения технологическая схема, также разработанная в компании «Esso», была основана на использовании товарного бутилкаучука для приготовления его раствора в углеводородном растворителе и дальнейшего галогенирования хлором или бромом [4]. Последующие стадии нейтрализации, водной отмывки, выделения и сушки галобутилкаучука не имели существенных отличий. Такая принципиальная схема производства галобутилкаучука не требовала изменения аппаратного оформления узла дегазации в производстве бутилкаучука, ее преимуществом было и разделение контуров возвратных углеводородов в производствах бутилкаучука и галобутилкаучука. Поэтому данная технологическая схема получила широкое распространение в промышленности.

Так как транспортировка брома в крупных масштабах не производится, и имеются строгие ограничения на сброс бромид-ионов в рыбохозяйственные водоемы, то дополнительными стадиями производства бромбу-

тилкаучука являются получение брома и его рекуперация из бромидсодержащих водных потоков обработкой их хлором с последующей отгонкой брома с водяным паром и приготовлением его раствора в углеводородном растворителе [9–11].

После ввода в эксплуатацию в г. Тольятти производства бутилкаучука в среде алифатического растворителя, разработанного в НИИМСК [12], и достижения его высокой экономической эффективности в результате совершенствования технологии производства сотрудниками ООО «Тольяттикаучук» [13; 14] появилась возможность разработки технологии производства бутил- и галобутилкаучуков с использованием общего растворителя, реализованная в патенте компании «Lanxess» [15]. Технологический процесс включает стадии: подготовки шихты, в состав которой входят мономеры (изобутилен и изопрен) и алифатический растворитель (гексан) в соотношении 2:1; полимеризации мономеров с образованием раствора бутилкаучука; отгонки остаточных мономеров из раствора бутилкаучука; галогенирования бутилкаучука в растворе; выделения и сушки галобутилкаучука; регенерации растворителя. Преимуществом данного способа является снижение энергозатрат, обусловленное отсутствием необходимости выделения бутилкаучука из раствора и его повторного растворения в растворителе для галогенирования.

#### АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ СТАДИИ РАСТВОРЕНИЯ БУТИЛКАУЧУКА

Для растворения используют крошку каучука с содержанием влаги 0,2–10,0 масс. %, которую отбирают после вибросушилки либо непосредственно после эксPELLера для предварительного отжима влажной крошки каучука. Предлагается также использовать влажную крошку каучука, отобранную непосредственно со стадии дегазации производства бутилкаучука либо из концентраторов червячно-отжимных сушильных агрегатов [10]. С целью исключения попадания микропримесей, содержащихся в циркуляционной воде производства галобутилкаучука, в циркуляционную воду производства бутилкаучука и снижения энергозатрат производят концентрирование пульпы бутилкаучука с возвратом циркуляционной воды на производство бутилкаучука и последующим разбавлением концентрата циркуляционной водой производства галобутилкаучука [16]. В случае применения в качестве сырья товарного бутилкаучука в виде брикетов, для их измельчения с целью интенсификации последующего растворения каучука предлагается использовать экструдер [17].

Для обеспечения непрерывности процесса галогенирования необходимо несколько аппаратов растворения бутилкаучука, осуществляемого периодически [18]. Более экономичным является использование непрерывного процесса растворения каучука в вертикальном цилиндрическом аппарате конструкции ОАО НИИ «Ярсинтез», снабженном мешалкой и циркуляционным насосом [19]. Аппарат имеет зону смешения, в которой установлена мешалка, зону растворения, расположенную выше зоны смешения, и зону отстоя, находящуюся ниже зоны смешения. Водная суспензия крошки каучука и растворитель подаются в верхнюю часть зоны отстоя непосредственно под мешалку. Раствор полимера выводится в балансовом количестве с верха аппарата, вода –

из нижней части аппарата. Циркуляция раствора внутри зоны растворения обеспечивается выносным насосом.

Специалистами ОАО «Нижнекамскнефтехим» разработана конструкция аппарата для растворения бутилкаучука, обеспечивающая снижение энергозатрат на растворение каучука за счет исключения мешалки [20]. Растворение влажной крошки бутилкаучука в аппарате этой конструкции осуществляется с использованием циркуляционного насоса. Циркулирующий раствор полимера забирают из зоны растворения с верха аппарата и подают обратно в аппарат в две точки, одна из которых находится в нижней части зоны растворения, а другая – в нижней части зоны смешения. Вода, имеющая удельную плотность выше удельной плотности раствора полимера в углеводородном растворителе, отстаивается в зоне отстоя и выводится из нижней части аппарата. Готовый раствор бутилкаучука выводят из верхней части аппарата.

#### **АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СТАДИЙ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ БУТИЛКАУЧУКА И ВОДНОЙ ОБРАБОТКИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ**

Спецификой процесса производства галобутилкаучуков является необходимость использования высоковязких растворов каучуков в органическом растворителе [21; 22]. Эффективность процесса на каждой из стадий зависит от эффективности массообмена, что в условиях использования высоковязких растворов является проблемой. Особенностью процесса синтеза хлорбутилкаучука являлось также применение газообразных веществ – молекулярного хлора в смеси с азотом (обычно в мольном соотношении 1:6–1:5), что определяло ситуацию, когда объем газообразной смеси практически в 6–7 раз и больше превышал объем высоковязкого раствора каучука в органическом растворителе. Это требовало особого внимания при создании оптимальных условий хлорирования каучука в системе жидкость – газ, в первую очередь реализации в зоне реакции мелкопузырькового (пенного) режима при смешении потоков реагентов газ – вязкая жидкость. Необходимо было исключить формирование в зоне реакции «снарядного» режима при движении газа через жидкость, который обуславливает неполное растворение хлора в жидкофазной реакционной смеси и, как следствие, пропуск хлора в атмосферу, что недопустимо [21; 22].

Сотрудниками БашГУ, ИХФ РАН и Казанского ГТИ [23; 24] был разработан и проверен в опытно-промышленном масштабе принципиально новый оригинальный процесс получения хлорбутилкаучука на базе малогабаритных высокопроизводительных трубчатых аппаратов диффузор-конфузорной конструкции, работающих в режиме постоянной по длине аппарата высокоразвитой турбулентности в потоках. По сравнению с традиционной схемой производства хлорбутилкаучука в новом процессе был исключен объемный аппарат смешения, где раствор каучука насыщается хлором, заменены на трубчатые аппараты объемные реакторы смешения на стадиях хлорирования, нейтрализации, введения стабилизаторов и антиагломератора.

В патенте компании «Прессиндустрия» [25] для более равномерного распределения галогена в потоке раствора эластомера галогенирование бутилкаучука рекомендуется проводить при смешении галогена с потоком раствора каучука, находящимся в турбулентном движе-

нии без явления инверсии потока. Это, по мнению авторов, способствует повышению эффективности галогенирования и снижению деструкции каучука. В качестве аппарата для проведения галогенирования предлагается использовать реактор колонного типа, заполненный насадкой для создания турбулентного режима при движении потока раствора каучука. Для улучшения диспергирования и снижения локальной концентрации галоген перед смешением с раствором каучука разбавляют газообразным или жидким разбавителем.

С целью интенсификации процесса галогенирования и полноты его протекания предложено [26] периодически разделять (газо)жидкостный поток по длине аппарата на пустотелых насадках на периферический и осевой потоки, которые вновь соединяются в разделительном слое, находящемся между насадками. Количество насадок подбирается таким образом, чтобы после прохождения последней насадки, когда потоки вновь объединяются, процесс галогенирования был окончен.

Усовершенствование данного способа специалистами ОАО НИИ «Ярсинтез» за счет введения дополнительной стадии, на которой отделяемый от раствора галобутилкаучука газовый поток, содержащий непрореагировавший галоген, перед его нейтрализацией направляют на взаимодействие с раствором исходного бутилкаучука, позволяет существенно повысить конверсию галогена [27]. С этой целью предложено предусмотреть в аппарате колонного типа две зоны взаимодействия галогена (хлора или брома) и раствора бутилкаучука и две зоны сепарации газожидкостной реакционной смеси и дополнительно установить «глухую» тарелку, на которую подавать исходный раствор бутилкаучука. Сепарацию газожидкостной реакционной смеси можно проводить непосредственно в верхней полости части аппарата (как вариант – в выносном аппарате), а установка «глухой» тарелки позволяет реализовать дополнительную стадию взаимодействия газового потока с раствором исходного бутилкаучука.

Дополнительную стадию взаимодействия газового потока и исходного раствора бутилкаучука также можно осуществлять в отдельном аппарате колонного типа или в интенсивном смесителе, а разделение газожидкостной реакционной массы проводить в отдельных сепараторах [27; 28]. При этом конверсия двойных связей бутилкаучука на дополнительной (первой) стадии галогенирования составляет не более 50%, на основной (второй) стадии – от 80 до 100 % [28]. Следует отметить, что в рассмотренных выше технологических схемах галогенирования бутилкаучука [21–28] не реализуется возможность применения веществ, связывающих галогеноводород или выводящих его из зоны реакции. Поэтому при проведении технологического процесса велика вероятность протекания побочных реакций с участием галогеноводорода, приводящих к снижению степени полимеризации эластомера и активности его в реакции вулканизации. В связи с этим обращает на себя внимание необходимость использования в данных работах в качестве исходного вещества бутилкаучука с высокими значениями средней молекулярной массы и неопределенности, выходящими за рамки требований к каучуку серийной марки БК-1675Н. Другими словами, для производства галобутилкаучука требуется специальная марка бутилкаучука БК-2080, производство которой более энергоемко по сравнению с БК-1675Н.

Эти же недостатки можно отметить и у способа получения галогенированных бутилкаучуков, содержащих непрогалогенированные двойные связи в количестве, превышающем 0,7 % мол. [29; 30]. Эти каучуки предлагались компанией “Bayer” взамен смесей бутил- и галобутилкаучуков.

При значительно большем содержании изопренильных звеньев в исходном бутилкаучуке (от 3 до 6,5 % мол.), как предлагается сотрудниками компании “Lanxess” [31], становится возможным получение бромбутилкаучука в гомогенном углеводородном растворе без введения воды для поглощения выделяющегося бромистого водорода и с исключением стадии его нейтрализации раствором щелочи. В этом случае связывание выделяющегося бромистого водорода происходит за счет его присоединения к изопренильным звеньям каучука, присутствующим в значительном избытке [31]. Однако представляется весьма вероятным, что экономический эффект от исключения стадии нейтрализации и применения воды на стадии галогенирования не будет превышать увеличения затрат на производство бутилкаучука с очень высоким значением неопределенности и требуемым уровнем значения вязкости по Муни.

Для минимизации воздействия галогеноводорода на структуру образующегося галобутилкаучука сотрудниками ОАО «Нижекамскнефтехим» и ОАО НИИ «Ярсинтез» было предложено совмещение стадий галогенирования и промывки полученного эластомера от кислых продуктов реакции при смешении в условиях турбулентного движения раствора эластомера, галогенирующего агента и воды [32]. При этом галогенирующий агент, находящийся в жидкой фазе, и промывочную воду также необходимо подавать при турбулентном движении. Турбулентное движение потоков может быть достигнуто с помощью насосов любых типов, изготовленных из химически стойких материалов или с защитным химически стойким покрытием. Для придания потокам турбулентного движения могут быть использованы и другие средства, например безобъемный смеситель, оснащенный конфузоре-диффузорными секциями, или кольца Рашига, загруженные в трубу.

Согласно [32], на стадии галогенирования в непрерывный, движущийся в турбулентном режиме поток раствора эластомера подают галогенирующий агент. Потоки смешиваются и при турбулентном движении поступают в проточный безобъемный реактор, куда также подают поток воды, предварительно придав ему турбулентное движение. Основное количество выделяющегося галогеноводорода растворяется в воде и отделяется от полученного галогенированного эластомера на следующей стадии.

Такое оформление технологического процесса позволяет снизить требования к вязкости по Муни и неопределенности исходного бутилкаучука и использовать каучук марки БК-1675М для производства бромбутилкаучука. Однако это не достигается в случае хлорбутилкаучука, при производстве которого наблюдается значительное падение вязкости по Муни при галогенировании, достигающее 12 ед. По-видимому, это объясняется тем, что по сравнению с бромированием бутилкаучука реакция его хлорирования и, соответственно, образование хлороводорода характеризуется значительно более высокой скоростью и завершается уже при смешении раствора бутилкаучука с хлором, до смешения реакционной массы с водой.

В развитие данного способа предложено [33] проводить взаимодействие бутилкаучука с галогеном в инертном по отношению к ним растворителе в условиях, обеспечивающих отсутствие газовой фазы в реакционной зоне. Это позволяет отказаться от введения в систему инертного газа, как правило, азота, в таком количестве, чтобы не допустить образования взрывоопасных концентраций смеси хлор (бром) – растворитель. Согласно [33], взаимодействие осуществляют в три стадии, на первой из которых проводят интенсивное смешение раствора бутилкаучука и раствора галогена с получением реакционной массы, на второй – интенсивное смешение реакционной массы с водой, разделение фаз и удаление водной фазы, на третьей – завершают взаимодействие бутилкаучука с галогеном. Введение воды на второй стадии позволяет вывести из реакционной массы галогеноводород и минимизировать тем самым протекание деструкции каучука. Вместе с тем на первой стадии технологического процесса сохраняются условия взаимодействия каучука с галогеноводородом.

С целью дальнейшей минимизации деструкции каучука и снижения содержания в галобутилкаучуке солей кальция, образующихся в результате превращений стеарата кальция, содержащегося в исходном бутилкаучуке, на стадии галогенирования, было предложено проводить двухстадийное взаимодействие бутилкаучука с галогеном в инертном растворителе в присутствии воды с последующим разделением фаз [34]. При этом на первой стадии галогенирования дозировка галогена составляет 1,5–15 % от общей его дозировки, а отделяемый после проведения первой стадии водный слой значительно уступает по объему количеству воды, вводимой на второй стадии. Таким образом, предлагаемая технологическая схема отличается от традиционной [4] возможностью промежуточного вывода водной фазы.

Представляется несостоятельным предлагаемое с целью снижения падения вязкости по Муни образующегося галобутилкаучука повышение температуры в ходе процесса галогенирования [35; 36]. Напротив, повышение температуры реакционной массы, содержащей выделившийся галогеноводород, может привести только к усилению деструкции каучука.

Обобщение опыта исследований по галогенированию бутилкаучука [18; 37] позволило сформулировать подходы к организации процесса синтеза ГБК с равномерным распределением галогена по длине цепи, эффективным съемом тепла реакции и минимизацией нежелательных побочных реакций, заключающиеся в необходимости быстрого обновления поверхности контакта фаз посредством интенсивного массообмена, снижения скорости химического взаимодействия галогенирующего агента со звеньями полимерной цепи путем использования реагентов в разбавленном виде и снижения концентрации галогеноводорода в реакционной массе при добавлении воды.

#### **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СТАДИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ИЗБЫТКА ГАЛОГЕНА И ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ГАЛОГЕНОВОДОРОДА**

Нейтрализацию избытка галогена было предложено осуществлять вводом соединений основного характера, в частности карбоната натрия или гидроксида калия

в виде водного и спиртового растворов соответственно [38; 39]. При этом с целью предотвращения появления темной окраски галобутилкаучука требовалось поддерживать рН на стадиях нейтрализации избытка галогенирующего агента, отмывки и дегазации раствора галобутилкаучука в диапазоне 6,5–7,5 [40]. Вместе с тем, как отмечалось другими исследователями [4], если исходный бутилкаучук содержит стеарат цинка или кальция, вводимый в качестве антиагломератора при выделении каучука методом водной дегазации, то при значении рН водной фазы в интервале 4–10 будет происходить образование стеарата натрия, способствующего эмульгированию воды в углеводородной среде и ухудшению отделения раствора каучука от водной фазы. Высокое значение рН способствует увеличению зольности каучука, поэтому для предотвращения образования стеарата натрия значение рН водной фазы на стадиях нейтрализации и отмывки должно быть на уровне 3–4.

С целью повышения эффективности удаления из раствора галобутилкаучука избытка галогенирующего агента и образующегося при галогенировании бутилкаучука галогеноводорода было предложено [41] количество воды, вводимое с щелочным агентом и при отмывке, распределять таким образом, чтобы дисперсионной средой на стадии нейтрализации был углеводородный раствор каучука, а на стадии отмывки – вода. При этом повышается эффективность нейтрализации и уменьшается продолжительность расслаивания фаз.

Альтернативным техническим решением проведения нейтрализации избытка галогена и образующегося галогеноводорода является ввод в реакционную смесь после галогенирования безводного аммиака [42]. По мнению авторов, преимуществом такого способа может быть упрощение проведения нейтрализации, протекающей в этом случае в однофазной системе. Образующийся в результате происходящих реакций галогенид аммония может быть отделен от раствора каучука осаждением, фильтрованием или водной промывкой. Однако при этом повышается вероятность деструкции каучука в ходе его галогенирования в отсутствие воды, экстрагирующей галогеноводород, что ограничивает применение безводного аммиака в качестве нейтрализующего агента.

С целью исключения присутствия в воде на стадии водной дегазации гипогалогенид-ионов, образующихся при взаимодействии избытка галогена с водным раствором щелочи, и снижения до минимума содержания галогенид-ионов, что особенно важно для производства бромбутилкаучука, сотрудниками ОАО «Нижнекамскнефтехим» и ОАО НИИ «Ярсинтез» предложено [43] водную обработку раствора галобутилкаучука проводить в каскаде из трех интенсивных смесителей, разделенных двумя отстойниками. Водная и углеводородная фазы в каскаде движутся противотоком. При этом в первый (по ходу раствора галобутилкаучука) и третий смесители подают раствор щелочи, а во второй – паровой конденсат и раствор восстановителя. Значение рН водной фазы во втором отстойнике составляет 3,5–5, в первом – 2–3, что способствует хорошему разделению фаз. Балансовое количество водной фазы из первого отстойника выводят из системы на нейтрализацию раствором щелочи и очистку от растворителя; раствор галобутилкаучука после донейтрализации в третьем смесителе выводят на узел

водной дегазации. Введение восстановителя в ходе водной обработки позволяет связать остаточное количество свободного галогена и перевести его в галогенид-ион.

## СТАДИИ СТАБИЛИЗАЦИИ, ВЫДЕЛЕНИЯ И СУШКИ ГАЛОБУТИЛКАУЧУКОВ

В связи с тем, что галобутилкаучуки могут подвергаться дегидрогалогенированию во время их выделения, сушки и дальнейшей переработки, для предотвращения структурирования и деструкции каучуков под воздействием галогеноводорода их заправляют стабилизаторами. В качестве стабилизаторов используют акцепторы галогеноводорода. Так, в ранних работах по получению бромбутилкаучука в качестве стабилизатора использовали силикат кальция в дозировке 2,5 % от массы каучука [38; 39]; для стабилизации хлорбутилкаучука применяли оксид магния, введение которого в количестве 0,25–2 м. ч. на 100 м. ч. каучука предотвращало гелеобразование при его термообработке [44].

В дальнейшем для стабилизации галобутилкаучуков в процессе их выделения и сушки была предложена композиция, состоящая из стеарата кальция и полиалкиленгликоля, концевая группа или группы которого отличны от гидроксильной группы [45]. Было показано, что композиция из этих компонентов обладает синергическим эффектом, ее применение замедляет выделение галогеноводорода и предотвращает изменение окраски каучука и гелеобразование.

В развитие этой разработки для предотвращения изменения окраски галобутилкаучука под воздействием высоких температур на стадии его сушки, а также в процессе длительного хранения каучука предложена стабилизирующая композиция, включающая стеарат кальция, эпоксицированное соевое или льняное масло, гидроксид или оксид кальция или магния [46]. Стабилизирующая композиция вводится в раствор галобутилкаучука совместно с антиоксидантом фенольного или аминного типа в виде суспензии в воде или углеводородном растворителе перед стадиями выделения и сушки каучука. Одним из преимуществ применения данной композиции является низкий уровень содержания в каучуке после его сушки свободной стеариновой кислоты, которая может вызывать ускорение дегидрогалогенирования каучука в процессе его хранения и переработки.

Стадию выделения галобутилкаучуков осуществляют по обычной схеме многоступенчатой водной дегазации, применяемой в промышленности для каучуков, получаемых полимеризацией в растворе, стадию сушки – в червячно-отжимных сушильных агрегатах [47–49].

## ВЫВОДЫ

1. Анализ литературных данных показывает, что в мировой практике производство галобутилкаучуков осуществляется прямым галогенированием исходного бутилкаучука при интенсивном смешении раствора каучука в углеводородном растворителе с раствором галогена в том же растворителе в присутствии воды. В качестве исходного сырья может быть использован бутилкаучук в виде мокрой крошки из концентратора установки выделения. Использование с этой целью товарного бутилкаучука в виде брикетов требует дополнительных затрат на сушку каучука, а при реализации замены растворителя в полимеризате бутилкаучука на более

высококипящий, например гексан, возможно внесение примесей в возвратные углеводороды и, соответственно, шихту производства бутилкаучука.

2. Для производства хлорбутилкаучука с оптимальными физико-механическими показателями по существующей технологии требуется специальная марка бутилкаучука БК-2080 с высокими значениями вязкости по Муни и неопределенности. Получение такой марки бутилкаучука требует значительного снижения температуры полимеризации, роста энергозатрат на охлаждение шихты и, как следствие, повышения себестоимости каучука. Кроме того, при совмещении производства двух марок каучука на одной установке потребуются переработка переходных партий, неизбежных при переходе с одной марки каучука на другую.

3. Для производства бромбутилкаучука возможно использование в качестве сырья бутилкаучука марки БК-1675, так как наиболее востребованные в шинной промышленности марки бромбутилкаучука, применяемые при изготовлении внутреннего слоя шин для легковых автомобилей, характеризуются низким и средним уровнями значений вязкости по Муни. Однако в этом случае необходима рекуперация брома из водных потоков стадий нейтрализации избытка галогена и отмывки раствора бромбутилкаучука, так как по содержанию бромид-ионов в воде водоемов существуют жесткие ограничения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шмарлин В.С., Бугров В.П., Тимофеева Л.С., Прокофьев Я.Н. Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 81 с.
- Crawford R.A., Morrissey R.T. Isoolefin polyolefin interpolymer derivatives and compositions comprising the same: patent US № 2631984, 1953.
- Morrissey R.T., Falls C., Marvin R. Chlorine derivatives of isoolefin-polyolefin polymers and compositions comprising the same: patent US № 2732354, 1956.
- Parker P.Th., Bryan J.L., Small A.B., Pugh D.W., Buchmann F.J. Continuous chlorination and bromination of butyl rubber: patent US № 3099644, 1963.
- Tegge B.R., Baldwin F.P., Serniuk G.E. Continuous process for chemically modifying isoolefin-multiolefin rubbery polymer: patent US № 3023191, 1962.
- Бодриков И.В., Смолян З.С. Механизм галогенирования олефинов // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 5. С. 853–880.
- Duane L.E., Johnson Jr.J.A. Purifying recycle streams in integrated process for preparing halogenated butyl rubber and butyl rubber latex: patent US № 3257349, 1966.
- Tegge B.R., Weary F.G., Sakaguchi Ya. Removal of organic halides from hydrocarbon solvents: patent US № 4713413, 1987.
- Иштерьяков А.Д., Сальников С.Б., Мустафин Х.В., Шияпов Р.Т., Софронова О.В., Шепелин В.А., Беспалов В.П., Андреев В.А., Узелкова В.В., Паховов В.И. Способ получения бромбутилкаучука: патент РФ № 2212416, 2003.
- Щербань Г.Т., Бусыгин В.М., Мустафин Х.В., Шияпов Р.Т., Иштерьяков А.Д., Шамсутдинов В.Г., Софронова О.В., Андреев В.А., Сальников С.Б., Беспалов В.П., Жилин А.Г., Овчинников А.И. Способ получения бромбутилкаучука: патент РФ № 2177956, 2002.
- Занавескин Л.Н., Захарова Л.З., Степанов П.А., Занавескин К.Л. Способ получения бромбутилкаучука: патент РФ № 2401844, 2010.
- Петрова В.Д., Щербакова Н.В., Прокофьев Я.Н., Паутов П.Г. Процесс получения бутилкаучука в углеводородном растворе // Исследование и разработка технологии производства мономеров и синтетических каучуков. Вып. 3. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. С. 132–142.
- Абрамова Н.В., Батаев И.П., Батаева Л.П., Головачев А.М., Коновалов В.И., Лавриненко Н.И., Сире Е.М., Токарь А.Е., Щербань Г.Т. Способ получения бутилкаучука: патент РФ № 2177009, 2001.
- Батаева Л.П., Абрамова Н.В., Григорук Ж.Г., Горбик Н.С., Орлов Ю.Н., Иванов И.В., Кузнецов А.Г., Федотов Ю.И., Лавриненко Н.И., Вольский В.И., Токарь А.Е. Способ получения бутилкаучука: патент РФ № 2259376, 2005.
- Пауль Х.И., Феллер Р., Лавгров Д.Д.А., Гроновски А., Юпке А., Хеккер М., Кирххофф Й., Беллингхаузен Р. Способ с общим растворителем для получения высокомолекулярного галогенированного бутилкаучука: патент РФ № 2510402, 2014.
- Сальников С.Б., Паутов П.Г., Беспалов В.П., Чуркин М.В., Чуркин В.Н., Федотов В.И. Способ получения галогенированных бутилкаучуков: патент РФ № 2361882, 2009.
- Comandini R. Method of solvating butyl rubbers: patent US № 3756978, 1973.
- Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л., Степанов П.А. Химия и технология промышленного синтеза галогенированных бутилкаучуков. Часть 1. Хлорированный бутилкаучук // Каучук и резина. 2010. № 6. С. 31–39.
- Сальников С.Б., Добровинский В.Е., Беспалов В.П., Чуркин М.В., Чуркин В.В., Паутов П.Г., Коргичев А.Н. Способ приготовления раствора бутилкаучука и аппарат для растворения: патент РФ № 2528558, 2014.
- Бусыгин В.М., Сахобутдинов А.Г., Нестеров О.Н., Гавриков В.Н., Хасанов Н.Т., Софронова О.В. Способ приготовления раствора базового полимера для производства галобутилкаучуков: патент РФ № 2484106, 2013.
- Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Дебердеев Р.Я. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения хлорбутилкаучука с использованием трубчатых турбулентных аппаратов // Химическая промышленность. 2000. № 11. С. 26–30.
- Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Уфа: Гилем, 2001. 384 с.
- Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Дебердеев Р.Я. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения хлорбутилкаучуков // Доклады РАН. 2000. Т. 375. № 2. С. 218–221.
- Минскер К.С., Дебердеев Р.Я., Берлин А.А., Иванова С.Р., Минскер С.К., Дебердеев Т.Р., Бусыгин В.М., Мустафин Х.В., Гильмутдинов Н.Р., Рязанов Ю.И., Галявнев Ш.Ш., Шияпов Р.Т., Зиятдинов А.Ш., Ухов Н.И., Иштерьяков А.Д., Шамсутдинов В.Г., Софронова О.В., Шепелин В.А., Калинин В.Н., Сальников С.Б., Андреев В.А., Серебрякова Б.Р. Способ непрерывного получения галогенированных

- эластомеров и устройство для его осуществления: патент РФ № 2263682, 2005.
25. Странео П., Маффещони К., Марчеджано А., Морретти Э., Пенати А. Непрерывный способ и устройство для галогенирования эластомеров: патент РФ № 2148589, 1993.
  26. Минскер К.С., Дебердеев Р.Я., Дьяконов Г.С., Шияпов Р.Т., Софронова О.В., Иштерьяков А.Д., Зиятдинов А.Ш., Захаров В.П., Иванова С.Р., Мустафин Х.В., Ухов Н.И., Калинин В.Н. Способ и устройство для галогенирования эластомеров: патент РФ № 2170237, 2001.
  27. Сальников С.Б., Беспалов В.П., Паутов П.Г., Добровинский В.Е., Мустафин Х.В., Шияпов Р.Т., Шамсутдинов В.Г., Иштерьяков А.Д., Софронова О.В. Непрерывный способ галоидирования бутилкаучука: патент РФ № 2186788, 2002.
  28. Сальников С.Б., Беспалов В.П., Паутов П.Г., Добровинский В.Е., Мустафин Х.В., Шияпов Р.Т., Шамсутдинов В.Г., Иштерьяков А.Д., Щербань Г.Т., Софронова О.В. Способ получения галоидированного бутилкаучука: патент РФ № 2186789, 2002.
  29. Sumner A., Kelbch S., Verbiest A. Halogenated butyl rubbers having a low halogen content: patent US № 5886106, 1999.
  30. Самнер Э., Кельбх Ш., Фербист А. Галогенированные бутилкаучуки с пониженным содержанием галогенов: патент РФ № 2212417 РФ, 2003.
  31. Resendes R., Kaszas G. Method of halogenating butyl rubber without acid neutralization agents: Eur. pat. № 1820808 A1, 2007.
  32. Бусыгин В.М., Шияпов Р.Т., Иштерьяков А.Д., Шепелин В.А., Сафин Д.Х., Филимонов В.А., Воробьев Е.А. Непрерывный способ галоидирования эластомеров: патент РФ № 2255092, 2005.
  33. Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Гильмутдинов Н.Р., Шияпов Р.Т., Софронова О.В., Сальников С.Б., Беспалов В.П., Паутов П.Г., Федотов В.И., Андреев В.А. Способ галоидирования бутилкаучука: патент РФ № 2272813, 2006.
  34. Сальников С.Б., Беспалов В.П., Паутов П.Г., Чуркин В.Н., Чуркин В.Н., Добровинский В.Е. Способ галоидирования бутилкаучука: патент РФ № 2373224, 2009.
  35. Щербань Г.Т., Мустафин Х.В., Шияпов Р.Т., Шамсутдинов В.Г., Иштерьяков А.Д., Софронова О.В., Сальников С.Б., Беспалов В.П., Паутов П.Г. Способ получения галоидированного бутилкаучука: патент РФ № 2169737, 2001.
  36. Grigoruk Zh.G., Abramova N.V., Orlov Ju.N. Bromination of butyl rubber with a combination of sodium bromide – tert-butyl hypochlorite // *Polymer science. Series B*. 2009. Vol. 51. № 12. P. 2205–2208.
  37. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л., Степанов П.А. Химия и технология промышленного синтеза галогенированных бутилкаучуков. Часть 2. Бромированный бутилкаучук // *Каучук и резина*. 2011. № 1. С. 26–35.
  38. Stabilized isoolefin polyolefin interpolymer derivatives and method of producing same: patent US № 2681899, 1954.
  39. Morrissey R.T., Weiss H.J. Hollow fluid-containing article comprising brominated rubbery interpolymer: patent US № 2698041, 1954.
  40. Recovering halogenated copolymers: patent US № 2973346, 1961.
  41. Neutralization in halogenated butyl rubber production: patent US № 3242148, 1966.
  42. McCoy P., Zimmerman S. Processing of rubber: patent US № 3784531, 1974.
  43. Иштерьяков А.Д., Сальников С.Б., Бусыгин В.М., Беспалов В.П., Шияпов Р.Т., Паутов П.Г., Софронова О.В., Прокофьев Я.Н., Мустафин Х.В. Способ водной обработки раствора хлор(бром)бутилкаучука: патент РФ № 2209816, 2003.
  44. Baldwin F.P., Hakala Th.H. Process for stabilizing halogenated butyl rubber against gelation with magnesium oxide, and stabilized product obtained thereby: patent US № 2962473, 1960.
  45. Hous P. Stabilized halobutyl rubber: patent US № 4104218, 1978.
  46. Roper R., Newman N.F., Hous P. Stabilized halogenated butyl rubber: patent US № 4130519, 1978.
  47. Добровинский В.Е., Комаров С.М., Сальников С.Б., Беспалов В.П., Андреев В.А. Способ выделения полимера: патент РФ № 2129126, 1999.
  48. Щербань Г.Т., Беспалов В.П., Сальников С.Б., Андреев В.А., Мустафин Х.В., Шияпов Р.Т., Шамсутдинов В.Г., Иштерьяков А.Д., Якушев Ю.Н. Способ выделения галоидбутилкаучука: патент РФ № 2181730, 2002.
  49. Иштерьяков А.Д., Шияпов Р.Т., Крекшин М.Н., Якушев Ю.Н., Хасанов Н.Т., Гильмутдинов Н.Р., Софронова О.В., Андреев В.А., Сальников С.Б., Беспалов В.П., Паутов П.Г. Способ выделения галоидированного бутилкаучука из углеводородного раствора: патент РФ № 2272814, 2006.

#### REFERENCES

1. Shmarlin V.S., Bugrov V.P., Timofeeva L.S., Prokofev Ya.N. *Sintez, svoystva i primeneniye modifitsirovannykh butilkauchukov* [Synthesis, properties and application of modified butyl rubbers]. Moscow, TsNIITeneftkhim Publ., 1973. 81 p.
2. Crawford R.A., Morrissey R.T. Isoolefin polyolefin interpolymer derivatives and compositions comprising the same, patent US no. 2631984, 1953.
3. Morrissey R.T., Falls C., Marvin R. Chlorine derivatives of isoolefin-polyolefin polymers and compositions comprising the same, patent US no. 2732354, 1956.
4. Parker P.Th., Bryan J.L., Small A.B., Pugh D.W., Buchmann F.J. Continuous chlorination and bromination of butyl rubber, patent US no. 3099644, 1963.
5. Tegge B.R., Baldwin F.P., Serniuk G.E. Continuous process for chemically modifying isoolefin-multiolefin rubbery polymer, patent US no. 3023191, 1962.
6. Bodrikov I.V., Smolyan Z.S. Mechanism of halogenation of olefins. *Uspekhi khimii*, 1966, vol. 35, no. 5, pp. 853–880.
7. Duane L.E., Johnson Jr.J.A. Purifying recycle streams in integrated process for preparing halogenated butyl rubber and butyl rubber latex, patent US no. 3257349, 1966.
8. Tegge B.R., Weary F.G., Sakaguchi Ya. Removal of organic halides from hydrocarbon solvents, patent US no. 4713413, 1987.
9. Ishteriyakov A.D., Salnikov S.B., Mustafin Kh.V., Shiyapov R.T., Sofronova O.V., Shepelin V.A., Bepalov V.P., Andreev V.A., Uzelkova V.V., Pakhomov V.I. *Sposob polucheniya brombutilkauchuka*

- [Method of producing brominated butyl rubber], patent RF no. 2212416, 2003.
10. Shcherban G.T., Busygin V.M., Mustafin Kh.V., Shiyapov R.T., Ishteryakov A.D., Shamsutdinov V.G., Sofronova O.V., Andreev V.A., Salnikov S.B., Bepalov V.P., Zhilin A.G., Ovchinnikov A.I. *Sposob polucheniya brombutilkauchuka* [Method of producing brominated butyl rubber], patent RF no. 2177956, 2002.
  11. Znaveskin L.N., Zakharova L.Z., Stepanov P.A., Znaveskin K.L. *Sposob polucheniya brombutilkauchuka* [Method of producing brominated butyl rubber], patent RF 2401844, 2010.
  12. Petrova V.D., Shcherbakova N.V., Prokofev Ya.N., Pautov P.G. The process of producing butyl rubber in a hydrocarbon solution. *Issledovanie i razrabotka tekhnologii proizvodstva monomerov i sinteticheskikh kauchukov*. Moscow, TsNIITNeftekhim Publ., 1979. Vyp. 3, pp. 132–142.
  13. Abramova N.V., Bataev I.P., Bataeva L.P., Golovachev A.M., Konovalov V.I., Lavrinenko N.I., Sire E.M., Tokar A.E., Shcherban G.T. *Sposob polucheniya butilkauchuka* [Method of producing butyl rubber], patent RF no. 2177009, 2001.
  14. Bataeva L.P., Abramova N.V., Grigoruk Zh.G., Gorbik N.S., Orlov Yu.N., Ivanov I.V., Kuznetsov A.G., Fedotov Yu.I., Lavrinenko N.I., Volskiy V.I., Tokar A.E. *Sposob polucheniya butilkauchuka* [Method of producing butyl rubber], patent RF no. 2259376, 2005.
  15. Paul Kh.I., Feller R., Lavgrov D.D.A., Gronovski A., Yupke A., Khekker M., Kirkhkhoff Y., Bellingkhauzen R. *Sposob s obshchim rastvoritelem dlya polucheniya vysokomolekulyarnogo galogenirovannogo butilkauchuka* [Method with a common solvent for producing a high molecular weight halogenated butyl rubber], patent RF no. 2510402, 2014.
  16. Salnikov S.B., Pautov P.G., Bepalov V.P., Churkin M.V., Churkin V.N., Fedotov V.I. *Sposob polucheniya galoidirovannykh butilkauchukov* [Method of producing halogenated butyl rubbers], patent RF no. 2361882, 2009.
  17. Comandini R. Method of solvating butyl rubbers, patent US no. 3756978, 1973.
  18. Znaveskin L.N., Averyanov V.A., Znaveskin K.L., Stepanov P.A. Chemistry and technology of industrial synthesis of halogenated butyl rubbers. Part 1. Chlorinated Butyl Rubber. *Kauchuk i rezina*, 2010, no. 6, pp. 31–39.
  19. Salnikov S.B., Dobrovinskiy V.E., Bepalov V.P., Churkin M.V., Churkin V.V., Pautov P.G., Korgichev A.N. *Sposob prigotovleniya rastvora butilkauchuka i apparat dlya rastvoreniya* [Method of preparing a butyl rubber solution and a dissolution apparatus], patent RF no. 2528558, 2014.
  20. Busygin V.M., Sakhabutdinov A.G., Nesterov O.N., Gavrikov V.N., Khasanov N.T., Sofronova O.V. *Sposob prigotovleniya rastvora bazovogo polimera dlya proizvodstva galobutilkauchukov* [Method of preparing a solution of a base polymer for the production of halobutyl rubbers], patent RF no. 2484106, 2013.
  21. Minsker K.S., Berlin A.I., Deberdeev R.Ya. Energy and resource-saving technology for the production of chlorobutyl rubber using tubular turbulent apparatus. *Khimicheskaya promyshlennost*, 2000, no. 11, pp. 26–30.
  22. Sangalov Yu.A., Minsker K.S. *Polimery i sopolimery izobutilena: Fundamentalnye problemy i prikladnye aspekty* [Polymers and copolymers of isobutylene: Fundamental problems and applied aspects]. Ufa, Gilem Publ., 2001. 384 p.
  23. Berlin A.I., Minsker K.S., Deberdeev R.Ya. Energy and resource-saving technology for the production of chlorobutyl rubbers. *Doklady RAN*, 2000, vol. 375, no. 2, pp. 218–221.
  24. Minsker K.S., Deberdeev R.Ya., Berlin A.A., Ivanova S.R., Minsker S.K., Deberdeev T.R., Busygin V.M., Mustafin Kh.V., Gilmutdinov N.R., Ryazanov Yu.I., Galyavnev Sh.Sh., Shiyapov R.T., Ziyatdinov A.Sh., Ukhov N.I., Ishteryakov A.D., Shamsutdinov V.G., Sofronova O.V., Shepelin V.A., Kalinin V.N., Salnikov S.B., Andreev V.A., Serebryakova B.R. *Sposob nepreryvnogo polucheniya galogenirovannykh elastomerov i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya* [Method for the continuous production of halogenated elastomers and an apparatus for carrying it out], patent RF no. 2263682, 2005.
  25. Straneo P., Maffettstsoni K., Marchedzhano A., Moretti E., Penati A. *Nepreryvnyy sposob i ustroystvo dlya galogenirovaniya elastomerov* [Continuous method and apparatus for halogenating elastomers], patent RF no. 2148589, 1993.
  26. Minsker K.S., Deberdeev R.Ya., Dyakonov G.S., Shiyapov R.T., Sofronova O.V., Ishteryakov A.D., Ziyatdinov A.Sh., Zakharov V.P., Ivanova S.R., Mustafin Kh.V., Ukhov N.I., Kalinin V.N. *Sposob i ustroystvo dlya galogenirovaniya elastomerov* [Method and apparatus for halogenating elastomers], patent RF no. 2170237, 2001.
  27. Salnikov S.B., Bepalov V.P., Pautov P.G., Dobrovinskiy V.E., Mustafin Kh.V., Shiyapov R.T., Shamsutdinov V.G., Ishteryakov A.D., Sofronova O.V. *Nepreryvnyy sposob galoidirovaniya butilkauchuka* [Continuous method of halogenating butyl rubber], patent RF no. 2186788, 2002.
  28. Salnikov S.B., Bepalov V.P., Pautov P.G., Dobrovinskiy V.Ye., Mustafin Kh.V., Shiyapov R.T., Shamsutdinov V.G., Ishteryakov A.D., Shcherban G.T., Sofronova O.V. *Sposob polucheniya galoidirovannogo butilkauchuka* [Method of producing halogenated butyl rubber], patent RF no. 2186789, 2002.
  29. Sumner A., Kelbch S., Verbiest A. Halogenated butyl rubbers having a low halogen content, patent US no. 5886106, 1999.
  30. Samner E., Kelbkh Sh., Ferbist A. *Galogenirovannyye butilkauchuki s ponizhennym sodержaniem galogenov* [Halogenated butyl rubbers having a low halogen content], patent RF no. 2212417, 2003.
  31. Resendes R., Kaszas G. Method of halogenating butyl rubber without acid neutralization agents, Eur. pat. no. 1820808 A1, 2007.
  32. Busygin V.M., Shiyapov R.T., Ishteryakov A.D., Shepelin V.A., Safin D.Kh., Filimonov V.A., Vorobev E.A. *Nepreryvnyy sposob galoidirovaniya elastomerov* [Continuous method of halogenation of elastomers], patent RF no. 2255092, 2005.
  33. Busygin V.M., Gilmanov Kh.Kh., Gilmutdinov N.R., Shiyapov R.T., Sofronova O.V., Salnikov S.B., Bepalov V.P., Pautov P.G., Fedotov V.I., Andreev V.A. *Sposob galoidirovaniya butilkauchuka* [Method of halogenating butyl rubber], patent RF no. 2272813, 2006.



34. Salnikov S.B., Bespalov V.P., Pautov P.G., Churkin V.N., Churkin V.N., Dobrovinskiy V.E. *Sposob galoidirovaniya butilkauchuka* [Method of halogenating butyl rubber], patent RF no. 2373224, 2009.
35. Shcherban G.T., Mustafin Kh.V., Shiyapov R.T., Shamsutdinov V.G., Ishteryakov A.D., Sofronova O.V., Salnikov S.B., Bespalov V.P., Pautov P.G. *Sposob polucheniya galoidirovannogo butilkauchuka* [Method of producing halogenated butyl rubber], patent RF no. 2169737, 2001.
36. Grigoruk Zh.G., Abramova N.V., Orlov Ju.N. Bromination of butyl rubber with a combination of sodium bromide – tert-butyl hypochlorite. *Polymer science. Series B*, 2009, vol. 51, no. 12, pp. 2205–2208.
37. Zaneskin L.N., Averyanov V.A., Zaneskin K.L., Stepanov P.A. Chemistry and technology of industrial synthesis of halogenated butyl rubbers. Part 2. Brominated Butyl Rubber. *Kauchuk i rezina*, 2011, no. 1, pp. 26–35.
38. Stabilized isoolefin polyolefin interpolymer derivatives and method of producing same, patent US no. 2681899, 1954.
39. Morrissey R.T., Weiss H.J. Hollow fluid-containing article comprising brominated rubbery interpolymer, patent US no. 2698041, 1954.
40. Recovering halogenated copolymers, patent US no. 2973346, 1961.
41. Neutralization in halogenated butyl rubber production, patent US no. 3242148, 1966.
42. McCoy P., Zimmerman S. Processing of rubber, patent US no. 3784531, 1974.
43. Ishteryakov A.D., Salnikov S.B., Busygin V.M., Bespalov V.P., Shiyapov R.T., Pautov P.G., Sofronova O.V., Prokofev Ya.N., Mustafin Kh.V. *Sposob vodnoy obrabotki rastvora khlor(brom)butilkauchuka* [Method for aqueous treatment of a solution of halobutyl rubber], patent RF no. 2209816, 2003.
44. Baldwin F.P., Hakala Th.H. Process for stabilizing halogenated butyl rubber against gelation with magnesium oxide, and stabilized product obtained thereby, patent US no. 2962473, 1960.
45. Hous P. Stabilized halobutyl rubber, patent US no. 4104218, 1978.
46. Roper R., Newman N.F., Hous P. Stabilized halogenated butyl rubber, patent US no. 4130519, 1978.
47. Dobrovinskiy V.E., Komarov S.M., Salnikov S.B., Bespalov V.P., Andreev V.A. *Sposob vydeleniya polimerov* [Method of separation of polymers], patent RF no. 2129126, 1999.
48. Shcherban G.T., Bespalov V.P., Salnikov S.B., Andreev V.A., Mustafin Kh.V., Shiyapov R.T., Shamsutdinov V.G., Ishteryakov A.D., Yakushev Yu.N. *Sposob vydeleniya galoidbutilkauchuka* [Method for the separation of halobutyl rubber], patent RF no. 2181730, 2002.
49. Ishteryakov A.D., Shiyapov R.T., Krekshin M.N., Yakushev Yu.N., Khasanov N.T., Gilmutdinov N.R., Sofronova O.V., Andreev V.A., Salnikov S.B., Bespalov V.P., Pautov P.G. *Sposob vydeleniya galoidirovannogo butilkauchuka iz uglevodorodnogo rastvora* [Method for separating a halogenated butyl rubber from a hydrocarbon solution], patent RF no. 2272814, 2006.

**THE TECHNOLOGIES OF HALOBUTYL RUBBERS PRODUCTION.  
PART 1. THE TECHNOLOGY OF BUTYL RUBBER HALOGENATION IMPLEMENTED  
IN THE MANUFACTURING INDUSTRY**

© 2017

*Yu.N. Orlov*, PhD (Chemistry), assistant professor of Chair “Chemistry, chemical processes and technologies”

*G.I. Ostapenko*, Doctor of Sciences (Chemistry), Professor, Head of Chair “Chemistry, chemical processes and technologies”

*Togliatti State University, Togliatti (Russia)*

*Keywords:* halobutyl rubber; butyl rubber halogenation; hydrocarbon solvent; halogenating agent.

*Abstract:* The review presents the scientific-technical results of the development and improvement of the halobutyl rubbers production technology implemented on a commercial scale. The author considered the variants of the production scheme and the manufacturing methods for increasing the efficiency of its certain stages. Special attention is paid to the equipment design of the stages of butyl rubber dissolution, the interaction of the resulting solution with the halogenating agent and the aqueous treatment of the reaction mixture. The paper shows the possibilities of increasing the efficiency of the process due to the application of the continuous process of butyl rubber dissolution in the hydrocarbon solvent, the creation of a turbulent mode during the rubber solution flow, and the separation of the evolved halogen hydrides from the resulting halogenated elastomer. The author discusses the results of the application of various agents for neutralizing the excess halogen and halogen hydride, the necessity to keep the medium acid value within the certain limits at this stage. The results of improving the stages of halobutyl rubbers stabilization, separation and drying are briefly described. The author mentioned the disadvantages peculiar for the traditional butyl rubber halogenation technology, including the use of a special butyl rubber brand with the high values of Mooney viscosity and unsaturation in the production of chlorobutyl rubber, the necessity of bromine recuperation from water streams of the stages of excess halogen neutralization and the washing of bromobutyl rubber solution.

The paper considers the possibilities to improve current technology of large-scale production of halobutyl rubbers, to increase the economic efficiency and to mitigate the environmental risks when implementing it on a commercial scale. The list of references includes patents of the world’s leading companies – halobutyl rubbers manufacturers and the publications on the results of the research carried out by the well-known specialists in this field.